

Einfluß der magnetischen Ordnung auf Supraleitung und Kristallstruktur in Seltenerd-Nickel-Borcarbid-Verbindungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Andreas Kreyßig

aus Leipzig

Dresden 2001

Meinen lieben Eltern

Kurzfassung

Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ sind bestens zur Untersuchung eines der interessantesten Probleme der modernen Festkörperphysik geeignet: Diese Substanzen weisen Konkurrenz und Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus auf, wobei die vom R^{3+} -Ion abhängigen Übergangstemperaturen in einem experimentell gut zugänglichen Bereich von 1 K bis 25 K liegen. Die vorliegende Dissertation stellt experimentelle Arbeiten zum Wechselspiel der beiden Ordnungsphänomene vor. Für poly- und einkristalline Proben werden die magnetischen Ordnungen und resultierende Veränderungen der Kristallstruktur mittels Neutronendiffraktion in Abhängigkeit von der Temperatur und vom äußeren Magnetfeld bestimmt und mit den makroskopischen magnetischen und elektrischen Eigenschaften verglichen. Hierbei werden die tetragonalen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen gezielt in ihrer Ni-B-Stöchiometrie variiert sowie die magnetischen R^{3+} -Ionen partiell durch andere magnetische als auch unmagnetische R'^{3+} -Ionen substituiert.

Für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ werden in einem engen Temperaturbereich drei verschiedene magnetische Strukturen nachgewiesen. Während in zwei magnetischen Ordnungen die Ho^{3+} -Momente entlang der c -Achse moduliert sind, wird für die dritte magnetische Ordnung eine Modulation in a -Richtung beobachtet. Sowohl durch die partielle Substitution der Ho^{3+} -Ionen als auch durch die Ni-B-Stöchiometrievaryation wird die Ausprägung der magnetischen Strukturen stark modifiziert. Der Vergleich mit den ebenfalls veränderten supraleitenden Eigenschaften ergibt das folgende Bild für die $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen: Die Supraleitung koexistiert mit den beiden c -Achsen-modulierten magnetischen Strukturen, das Einsetzen der magnetischen Ordnung führt jedoch zu einer Schwächung der Supraleitung. Die a -Achsen-modulierte magnetische Struktur weist Momentkomponenten in c -Richtung auf, die auf Grund der resultierenden lokalen Magnetfelder an den Ni-Plätzen eine starke Unterdrückung der Supraleitung bewirken. Die beobachtete Konkurrenz zwischen der Supraleitung und der a -Achsen-modulierten magnetischen Struktur gibt andererseits einen starken Hinweis darauf, daß die Modifizierung der elektronischen Struktur im supraleitenden Zustand auf das magnetische System rückwirkt.

Als weitere Auswirkung des Magnetismus kommt es in $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ und Er zu Veränderungen der Kristallstruktur. Mittels hochauflösender Neutronendiffraktion werden magnetisch induzierte, tetragonal-zu-orthorhombische Gitterverzerrungen für diejenigen magnetischen Ordnungen nachgewiesen, bei denen die magnetischen Momente der R^{3+} -Ionen parallel bzw. antiparallel ausgerichtet sind. Die Richtung der Gitterverzerrung, die Abhängigkeit ihrer Größe vom Quadrat des geordneten magnetischen Momentes als auch von der Art der R^{3+} -Ionen deuten darauf hin, daß die magneto-elastischen Wechselwirkungen durch Kristallfeldeffekte bestimmt werden. Diese Einsicht unterstützt auch die Aufklärung der magnetischen Phasendiagramme mittels magnetfeldabhängiger Neutronenbeugungsexperimente. Für eine magnetische Phase schränkt das Auftreten bzw. Fehlen der magneto-elastischen Effekte die Vielfalt der möglichen magnetischen Strukturen ein. Die aus der Literatur bekannten magnetischen Phasen von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ werden bestätigt. Für $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ werden die experimentellen Ergebnisse unter Nutzung eines einfachen Modelles interpretiert und die magnetischen Strukturen bestimmt. Anhand von Molekularfeldrechnungen können die Unterschiede in den magnetischen Strukturen für ansteigendes und für abnehmendes Magnetfeld als sehr starke Hystereseeffekte in Zusammenhang mit Phasenübergängen erster Ordnung gedeutet werden.

Abstract

Rare-earth nickel borocarbides $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ are particularly suitable for investigations on one of the most interesting problems in modern solid-state physics: these compounds display competition and coexistence of superconductivity and magnetism. Depending on the R^{3+} ion, the transition temperatures are in an experimentally easy accessible range of 1 K to 25 K. This thesis presents experimental studies on the interplay of both ordering phenomena. Neutron diffraction is used to determine the magnetic order and the resulting changes of the crystal structure. Experiments are performed on polycrystalline and single crystal samples in dependence on temperature and external magnetic fields. The Ni-B stoichiometry of the tetragonal $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ compounds is systematically varied and the magnetic R^{3+} ions are partially substituted by other magnetic or nonmagnetic R'^{3+} ions. The experimental results are compared with macroscopic magnetic and electrical properties.

For $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ three different magnetic structures are found in a narrow temperature range. While for two magnetic structures the Ho^{3+} moments are modulated along the c axis, a third magnetic structure with a modulation in a direction is observed. Both, partial substitution of Ho^{3+} ions and variation of the Ni-B stoichiometry, strongly modify the formation of these different types of magnetic order. The comparison with the concomitant changes of the superconducting properties yields the following scenario for $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -based compounds: superconductivity coexists with both magnetic structures with modulations in c direction. However, the onset of magnetic order weakens the superconductivity. For the magnetic structure with modulation along the a axis, components of the magnetic moments arise in c direction. The resulting local magnetic fields on Ni sites yield a strong suppression of the superconductivity. The observed competition between superconductivity and the magnetic structure with modulation along the a axis strongly suggests that the modification of the electronic structure due to the superconducting state influences the magnetic ordering.

As a further impact of the magnetism in $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ compounds with $R = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ and Er changes of the crystal structure are investigated. Using high-resolution neutron diffraction, tetragonal-to-orthorhombic lattice distortions are found. They are induced by those magnetic structures with either parallel or anti-parallel alignment of R^{3+} magnetic moments. The direction of the lattice distortions, the dependence of their size on the square of the effective ordered magnetic moment and on the type of the R^{3+} ions indicate that the magneto-elastic interactions are determined by crystal-field effects. This fact also facilitates the elucidation of the magnetic phase diagrams by neutron diffraction experiments in external magnetic fields. For a given phase, absence or presence of magneto-elastic lattice distortions restrict the set of possible magnetic structures. For $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ the magnetic phases reported in literature are confirmed. The experimental results for $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ are interpreted using a simple model to determine the magnetic structures. Based on mean field calculations, the differences in the magnetic structures for increasing and decreasing magnetic fields can be understood as very strong hysteresis effects in connection with first-order phase transitions.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Neutronendiffraktion	3
2.1 Methodische Grundlagen	3
2.2 Verwendete Instrumente	12
3 Quaternäre Borkarbid-Verbindungen	15
3.1 RNi_2B_2C -Verbindungen (R = Seltene Erde, Sc, Y, La)	16
3.2 Eigenschaften von $HoNi_2B_2C$	24
3.3 Eigenschaften von $DyNi_2B_2C$, $ErNi_2B_2C$ und $TbNi_2B_2C$	28
4 Stöchiometrievariation in $HoNi_2B_2C$ -Verbindungen	31
4.1 Herstellung polykristalliner $HoNi_{2-y}^{11}B_{2+y}C$ -Proben	32
4.2 Supraleitende Eigenschaften von $HoNi_{2-y}B_{2+y}C$	33
4.3 Magnetische Ordnung von $HoNi_{2-y}B_{2+y}C$	35
4.4 Wechselspiel von Supraleitung und Magnetismus in $HoNi_{2-y}B_{2+y}C$	40
5 Seltenerd-Substitution in RNi_2B_2C -Verbindungen	45
5.1 Herstellung polykristalliner $Ho_xR'_{1-x}Ni_2^{11}B_2C$ -Proben (R' = Lu, Y, La)	45
5.2 Supraleitende Eigenschaften von $Ho_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$	48
5.3 Magnetische Ordnung von $Ho_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$	51
5.4 Wechselspiel von Supraleitung und Magnetismus in $Ho_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$	62
5.5 Wechselspiel von Supraleitung und Magnetismus in $Ho_xDy_{1-x}Ni_2B_2C$	71
5.6 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse	74
6 Magneto-elastische Effekte in RNi_2B_2C -Verbindungen	77
6.1 Magneto-elastische Effekte in $HoNi_2B_2C$	77
6.2 Magneto-elastische Effekte in $Ho_xR'_{1-x}Ni_{2-y}B_{2+y}C$ (R' = Y, Dy)	82
6.3 Magneto-elastische Effekte in $TbNi_2B_2C$	86
6.4 Magneto-elastische Effekte in $ErNi_2B_2C$	91
6.5 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse	95
7 $HoNi_2B_2C$ -Verbindungen im Magnetfeld	99
7.1 Phasendiagramm der magnetischen Strukturen von $HoNi_2B_2C$	99
7.2 Neutronendiffraktion an polykristallinem $HoNi_2^{11}B_2C$ im Magnetfeld	100
8 $DyNi_2B_2C$ -Verbindungen im Magnetfeld	107
8.1 Herstellung einkristalliner $DyNi_2^{11}B_2C$ -Proben	107
8.2 Neutronendiffraktion an einkristallinem $DyNi_2^{11}B_2C$ im Magnetfeld	108
8.3 Bestimmung der magnetischen Ordnung und Modellbildung	115
8.4 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Molekularfeld-Rechnungen	122
9 Abschließende Betrachtungen und Ausblick	129
Literaturverzeichnis	133
Anhang: Magnetische Phase AF4 von $DyNi_2B_2C$	144
Eigene Veröffentlichungen	147

1 Einleitung

Die Untersuchung von Magnetismus und Supraleitung ist ein faszinierendes Teilgebiet der Festkörperforschung. Die antagonistische Natur der beiden Ordnungsphänomene wurde zuerst von V. L. GINZBURG [1] diskutiert. Er kam zu dem Schluß, daß in den meisten Fällen die Wechselwirkung der Elektronen mit lokalen magnetischen Feldern die Ausbildung eines supraleitenden Zustandes verhindert. B. T. MATTHIAS und Mitarbeiter [2, 3] bestätigten diese Aussage experimentell, indem sie die Unterdrückung der Supraleitung durch geringe Konzentrationen von Ionen mit lokalisierten magnetischen Momenten nachwiesen. Durch diese Messungen angeregt entwickelten A. A. ABRIKOSOV und L. P. GOR'KOV [4] die Theorie zur paarbrechenden Wirkung von paramagnetischen Verunreinigungen in Supraleitern. Die Möglichkeit einer Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus wurde theoretisch erstmals von W. BALTENSPERGER und S. STRÄSSLER [5] für antiferromagnetische Materialien begründet und fand mit den CHEVREL-Phasen $R\text{Mo}_6\text{S}_8$ [6] ihre experimentelle Bestätigung. Im weiteren Verlauf wurde eine Vielzahl von Verbindungen entdeckt, in denen die beiden Ordnungsphänomene koexistieren.

Mit den 1994 entdeckten Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ steht eine weitere Substanzklasse zur Verfügung, anhand der das Wechselspiel zwischen Supraleitung und Magnetismus untersucht werden kann [7]. Diese Klasse von Verbindungen bietet den Vorteil, daß die Übergangstemperaturen beider Ordnungsphänomene in der gleichen Größenordnung und mit Werten von 1 K bis 25 K experimentell gut zugänglich sind. Die für das Verständnis des wechselseitigen Einflusses von Supraleitung und Magnetismus in den $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wichtige detaillierte Kenntnis der Korrelation zwischen der magnetischen Ordnung und den supraleitenden Eigenschaften soll im Rahmen dieser Arbeit durch eine systematische Untersuchung der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit beider Ordnungsphänomene erzielt werden. Zur Bestimmung der magnetischen Ordnung kommt die Neutronendiffraktion zum Einsatz. Die Ergebnisse werden denen von Suszeptibilitäts-, Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen gegenübergestellt.

Nachdem im zweiten Kapitel der vorliegenden Arbeit methodische Aspekte der Neutronendiffraktion kurz erläutert werden, erfolgt im dritten Kapitel eine Vorstellung der wichtigsten Eigenschaften der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen und der daraus abgeleiteten Auswahl der im weiteren untersuchten Substanzen.

Experimente an polykristallinen $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben bilden den einen Schwerpunkt der eigenen Untersuchungen. Als Werkzeug zur Trennung der verschiedenen Effekte wird hierbei die aus einer definierten Stöchiometrievariation sowie einer partiellen Substitution am Ho-Platz resultierende Modifizierung der supraleitenden und magnetischen Eigenschaften genutzt. Die Experimente und deren Ergebnisse werden in den Kapiteln 4 und 5 erläutert.

In den $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wirken die magnetischen Ordnungen nicht nur auf die supraleitenden Eigenschaften ein, sondern rufen auch Verzerrungen der Kristallgitter hervor. Untersuchungen dieser magneto-elastischen Effekte werden im sechsten Kapitel vorgestellt.

In den Kapiteln 7 und 8 werden die Ergebnisse von magnetfeldabhängigen Neutronenbeugungsexperimenten an einer polykristallinen $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe sowie an einem $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristall den aus der Literatur bekannten magnetischen Phasendiagrammen gegenübergestellt. Die mikroskopische Natur der verschiedenen magnetischen Ordnungen wird unter Anwendung eines einfachen Modells bestimmt. Die Ergebnisse werden im Vergleich zu Molekularfeldrechnungen diskutiert.

Die abschließenden Betrachtungen im neunten Kapitel werden mit einem Ausblick auf weitergehende Untersuchungen abgerundet.

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Ergebnisse entstanden in Zusammenarbeit zwischen den Teilprojekten des Sonderforschungsbereiches 463: *Seltenerd-Übergangsmetall-Verbindungen: Struktur, Magnetismus und Transport*, unter Leitung von Prof. L. SCHULTZ und Dr. K.-H. MÜLLER, Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden, und Prof. M. LOEWENHAUPT, Technische Universität Dresden, sowie in Kooperation mit den Arbeitsgruppen von Prof. H.-F. BRAUN, Universität Bayreuth, und von Prof. K. WINZER, Universität Göttingen. Die Experimente an den Neutronenforschungszentren Institut LAUE-LANGEVIN Grenoble und HAHN-MEITNER-Institut Berlin wurden durch die betreuenden Wissenschaftler unterstützt.

2 Neutronendiffraktion

Die Neutronendiffraktion bietet die Möglichkeit, neben der Bestimmung der Kristallstruktur auch die magnetische Ordnung untersuchen zu können, da die Stärke der Wechselwirkung der Neutronen mit den magnetischen Momenten in einem Festkörper in der gleichen Größenordnung ist wie die Wechselwirkung mit den Atomkernen. Die magnetische Streuung von Neutronen wurde erstmals 1939 von O. HALPERN und M. H. JOHNSON [8] theoretisch beschrieben. 1951 gelang C. G. SHULL und Mitarbeitern [9] der erste Nachweis einer antiferromagnetischen Ordnung mittels Neutronendiffraktion. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Neutronendiffraktion zur Charakterisierung der magnetischen Ordnung in Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen genutzt. Weiterhin wird diese Methode für die Untersuchung magneto-elastischer Effekte eingesetzt. In dem folgenden Abschnitt werden zunächst die methodischen Grundlagen für die Strukturaufklärung mittels Neutronendiffraktion erläutert. Im Anschluß werden die verwendeten Geräte kurz vorgestellt und deren Auswahl begründet.

2.1 Methodische Grundlagen

Im Folgenden werden grundlegende Beziehungen und Gleichungen für die Untersuchung von Kristallstrukturen und magnetischen Ordnungen mittels Neutronendiffraktion erläutert. Für eine ausführliche Darstellung der theoretischen Grundlagen wird auf die Publikationen [10-13] verwiesen. Im Anschluß wird auf Besonderheiten bei der Bestimmung magnetischer Strukturen von Substanzen mit tetragonaler Gittersymmetrie eingegangen. Eine kurze Beschreibung des Vorgehens bei der Auswertung der Neutronenbeugungsexperimente mittels des verwendeten Computerprogrammes IC-POWLS [14] erfolgt zum Abschluß.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für Neutronenstreuung berechnet sich nach [15]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{k_0 \sigma_0 \lambda_0 \rightarrow k_1 \sigma_1 \lambda_1} = \frac{1}{\Phi \Delta\Omega} W_{k_0 \sigma_0 \lambda_0 \rightarrow k_1 \sigma_1 \lambda_1} ,$$

wobei die Neutronen vor und nach dem Streuprozess die Impulse k_0 bzw. k_1 und die Spinzustände σ_0 bzw. σ_1 besitzen. Die Probe geht vom Zustand λ_0 in den Zustand λ_1 über. Φ ist der Neutronenfluß am Ort der Probe und $\Delta\Omega$ der Raumwinkel, in den die Neutronen gestreut werden. $W_{k_0 \sigma_0 \lambda_0 \rightarrow k_1 \sigma_1 \lambda_1}$ ist die Anzahl der Übergänge pro Sekunde vom Zustand $k_0 \sigma_0 \lambda_0$ des

Gesamtsystems zum Zustand $\mathbf{k}_1 \sigma_1 \lambda_1$. Da die nukleare Wechselwirkung kurzreichweitig ist und die magnetische Wechselwirkung zwar nicht kurzreichweitig, aber hinreichend schwach ist, kann FERMI'S Goldene Regel angewendet werden:

$$W_{\mathbf{k}_0 \sigma_0 \lambda_0 \rightarrow \mathbf{k}_1 \sigma_1 \lambda_1} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{k}_1 \sigma_1 \lambda_1 | V | \mathbf{k}_0 \sigma_0 \lambda_0 \rangle \right|^2 \rho_{\mathbf{k}_1 \sigma_1} .$$

V ist das Wechselwirkungspotential zwischen Neutron und Probe, $\rho_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}$ die Dichte der Endzustände nach der Streuung pro Energieeinheit und \hbar das PLANCK'sche Wirkungsquantum. Unter Nutzung der Beziehung zwischen Φ , $\Delta\Omega$ und $\rho_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}$, nach einer Summation über alle Endzustände $\sigma_1 \lambda_1$ und mit einer Mittelung über alle Ausgangszustände λ_0 und σ_0 mit den zugehörigen Wahrscheinlichkeiten p_{λ_0} und p_{σ_0} ergibt sich nach [15]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k}_1} = \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda_0 \sigma_0} p_{\lambda_0} p_{\sigma_0} \sum_{\lambda_1 \sigma_1} \left| \langle \mathbf{k}_1 \sigma_1 \lambda_1 | V | \mathbf{k}_0 \sigma_0 \lambda_0 \rangle \right|^2 ,$$

wobei m die Neutronenmasse ist.

Für die nukleare Streuung kann als Wechselwirkungspotential $V_{\text{nuk}}(\mathbf{r})$ am Ort \mathbf{r} das FERMI'sche Pseudopotential verwendet werden, da die nukleare Wechselwirkung im Vergleich zur Wellenlänge des Neutron extrem kurzreichweitig ist:

$$V_{\text{nuk}}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) .$$

b_j ist die Streulänge des j ten Atoms, das sich am Ort \mathbf{R}_j befindet. Sie ist eine skalare Größe, da die nukleare Streuung isotrop ist. Ein Phasensprung um π beim Streuprozess wird durch ein negatives Vorzeichen von b_j ausgedrückt. Unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\begin{aligned} \left| \langle \mathbf{k}_1 | V_{\text{nuk}} | \mathbf{k}_0 \rangle \right| &= \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j \int d^3r e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{R}_j} \end{aligned}$$

ergibt sich für die nukleare Streuung von unpolarisierten Neutronen

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{nuk}, \mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k}_1} = \frac{k_1}{k_0} \sum_{\lambda_0} p_{\lambda_0} \sum_{\lambda_1} \left| \sum_j b_j \langle \lambda_1 | e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{R}_j} | \lambda_0 \rangle \right|^2 .$$

Die Streulänge b_j ist vom Isotop und vom Kernspin abhängig. Der differentielle Wirkungsquerschnitt bei der Streuung von Neutronen am Festkörper wird deshalb in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil aufgeteilt. In den kohärenten Teil geht die mittlere Streulänge \bar{b}_j ein. Der inkohärente Teil wird durch die Variation der Kernspins und Isotope für sonst identische Atome bestimmt. Im Folgenden wird der für die Strukturbestimmung wesentliche kohärente differentielle Wirkungsquerschnitt diskutiert.

Der Streuvektor \mathbf{q} wird als $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ definiert. Für die im Weiteren betrachteten elastisch gestreuten Neutronen gilt $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_1|$. Sind die Atome periodisch in einem Kristallgitter angeordnet, kann die Atomposition \mathbf{R}_j in Komponenten mit $\mathbf{R}_j = \mathbf{g}_j + \mathbf{x}_j + \mathbf{u}_j(t)$ zerlegt werden, wobei \mathbf{g}_j die Position der Elementarzelle und $\mathbf{u}_j(t)$ die zeitabhängige Abweichung von der gemittelten Position \mathbf{x}_j des Atoms in der Elementarzelle beschreiben. Die zeitliche Mittelung über die Zustände λ_0 und λ_1 der Probe zur Bestimmung des Erwartungswertes für den Term auf der rechten Gleichungsseite kann nach Näherungen auf den DEBYE-WALLER-Faktor $W_j(\mathbf{q}) = 1/2 \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_j(t)]^2 \rangle$ eingeschränkt werden [15]. Es ergibt sich

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{nuk}}^{\text{koh}}(\mathbf{q}) = \left| \sum_j \bar{b}_j e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{g}_j + \mathbf{x}_j)} e^{-W_j(\mathbf{q})} \right|^2 .$$

Die Summe über den ersten Interferenzterm ist für eine große Anzahl von Atomen nur dann verschieden von Null, wenn der Streuvektor \mathbf{q} einem reziproken Gittervektor \mathbf{G} entspricht. Mit dieser LAUE-Bedingung $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ vereinfacht sich die Summe über alle Atome j der Probe zu einem Faktor und einer Summe über alle Atome l in der Elementarzelle. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die kohärente Streuung von Neutronen an Atomkernen berechnet sich nun nach

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{nuk}}^{\text{koh}}(\mathbf{q}) = N_{\text{EZ}} \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{EZ}}} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}) |F_{\text{nuk}}(\mathbf{q})|^2 \quad \text{mit} \quad F_{\text{nuk}}(\mathbf{q}) = \sum_l \bar{b}_l e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_l} e^{-W_l(\mathbf{q})} ,$$

wobei $F_{\text{nuk}}(\mathbf{q})$ als nukleare Strukturamplitude bezeichnet wird. N_{EZ} ist die Anzahl der Elementarzellen in der Probe und V_{EZ} das Volumen einer Elementarzelle.

Im Festkörper erfolgt eine Streuung der Neutronen nicht nur an den Atomkernen, sondern auch durch die Wechselwirkung des Neutronenspins mit magnetischen Feldern an den durch die Spins und Bahnmomente von ungepaarten Elektronen hervorgerufenen Magnetisierungsverteilungen. Nach [16] berechnet sich das magnetische Wechselwirkungspotential V_{mag} der

Neutronen entsprechend

$$V_{\text{mag}}(\mathbf{r}) = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\mu}_n \cdot 2\mu_B \sum_j \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \times \left[\frac{\mathbf{s}_j \times \check{\mathbf{r}}}{r^2} \right] + \frac{\mathbf{p}_j \times \check{\mathbf{r}}}{\hbar r^2} \right),$$

wobei $\boldsymbol{\mu}_n$ das magnetische Moment des Neutrons ist, das sich aus dem Spinoperator $\boldsymbol{\sigma}_n$ nach $\boldsymbol{\mu}_n = -\gamma \mu_N \boldsymbol{\sigma}_n$ mit $\gamma = 1.9132$ und mit dem nuklearen Magneton μ_N berechnet. Das Magnetfeld $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ wird durch die Gesamtheit der Spins \mathbf{s}_j und Impulse \mathbf{p}_j der Elektronen j erzeugt. $\check{\mathbf{r}}$ steht für den Einheitsvektor in Richtung des Ortsvektors \mathbf{r} , μ_B ist das BOHRsche Magneton.

Nach mehreren in [16] ausführlich erläuterten Umformungen und der Einführung der Magnetisierungsdichte $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, die durch Überlagerung aller Spin- und Bahnmomente der Elektronen erzeugt wird, ergibt sich

$$\begin{aligned} |\langle \mathbf{k}_1 | V_{\text{mag}} | \mathbf{k}_0 \rangle| &= p \boldsymbol{\sigma}_n \cdot [\check{\mathbf{q}} \times \mathbf{M}(\mathbf{q}) \times \check{\mathbf{q}}] \quad \text{mit} \quad \mathbf{M}(\mathbf{q}) = \int d^3r \mathbf{M}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \\ &= p \boldsymbol{\sigma}_n \cdot \mathbf{M}^\perp(\mathbf{q}) \end{aligned}$$

$\mathbf{M}^\perp(\mathbf{q})$ ist die zum Streuvektor \mathbf{q} senkrechte Komponente der FOURIER-Transformierten $\mathbf{M}(\mathbf{q})$ von $\mathbf{M}(\mathbf{r})$. Der Faktor p berechnet sich zu $p = \gamma (e^2 / 2m_e) = 2.696 \cdot 10^{-15}$ m. Falls die Streuung der Neutronen an lokalisierten magnetischen Momenten $\boldsymbol{\mu}_l$ erfolgt, und falls die Anordnung der Momente in jeder kristallographischen Elementarzelle identisch ist, kann der kohärente differentielle Wirkungsquerschnitt für die elastische magnetische Streuung der Neutronen nach

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{mag}}^{\text{koh}}(\mathbf{q}) = N_{EZ} \frac{(2\pi)^3}{V_{EZ}} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}) |\mathbf{F}_{\text{mag}}(\mathbf{q})|^2 \quad \text{mit} \quad \mathbf{F}_{\text{mag}}(\mathbf{q}) = p \sum_l \bar{\boldsymbol{\mu}}_l^\perp f_l(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_l} e^{-W_l(\mathbf{q})}$$

berechnet werden [16]. Diese Beziehung ist ähnlich derjenigen, die für die Streuung von Neutronen an der nuklearen Struktur hergeleitet wurde. Es sind jedoch folgende Unterschiede zu beachten: Die magnetische Strukturamplitude $\mathbf{F}_{\text{mag}}(\mathbf{q})$ ist im Gegensatz zur nuklearen ein Vektor. An die Stelle der skalaren, vom Streuvektor \mathbf{q} unabhängigen nuklearen Streulänge \bar{b}_j tritt im Fall der magnetischen Streuung das Produkt aus dem atomaren magnetischen Formfaktor $f_l(\mathbf{q})$, der von $f_l(\mathbf{q}=0) = 1$ mit wachsendem \mathbf{q} schnell abfällt, und der vektoriellen Größe $\bar{\boldsymbol{\mu}}_l^\perp$ der zu \mathbf{q} senkrechten Komponente des mittleren magnetischen Momentes $\bar{\boldsymbol{\mu}}_l$ des l ten Atoms der Elementarzelle.

Eine alternative Beschreibung nutzt die FOURIER-Darstellung für die mittleren magnetischen Momente:

$$\bar{\boldsymbol{\mu}}_j = \sum_{\tau} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{\tau l} e^{-i\tau \cdot \mathbf{g}_j} ,$$

wobei für jedes Atom l der Elementarzelle ein Satz FOURIER-Komponenten $\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{\tau l}$ existiert. Auf diese Weise können alle magnetischen Ordnungen beschrieben werden. Der Exponentialterm in der Summe bewirkt bei der Summation über alle magnetischen Atome eine konstante Phasenverschiebung zwischen benachbarten Elementarzellen, die bei der Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnittes im Term $\delta(\mathbf{q} - \mathbf{G})$ durch eine Verschiebung um den Propagationsvektor τ ausgeglichen wird:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{mag}}^{\text{koh}}(\mathbf{q}) = N_{EZ} \frac{(2\pi)^3}{V_{EZ}} \sum_{\tau} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G} - \tau) |\mathbf{F}_{\text{mag}}(\mathbf{q})|^2$$

mit

$$\mathbf{F}_{\text{mag}}(\mathbf{q}) = p \sum_l \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{\tau l}^{\perp} f_l(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_l} e^{-W_l(\mathbf{q})} .$$

Eine magnetische Ordnung mit einem Propagationsvektor τ kann ebenso mit dem Propagationsvektor $-\tau$ beschrieben werden. Aus dem Term $\delta(\mathbf{q} - \mathbf{G} - \tau)$ folgt, daß im Experiment zusätzliche magnetische Reflexe an Positionen $\mathbf{q} = \mathbf{G} \pm \tau$ erzeugt werden, die als sogenannte magnetische Satellitenreflexe paarweise um den Reflex an der Gitterposition \mathbf{G} zentriert sind.

Für unpolarisierte Neutronen heben sich die Interferenzterme zwischen nuklearer und magnetischer Streuung der Neutronen auf. Der gesamte differentielle, kohärente Wirkungsquerschnitt berechnet sich somit nach

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{\text{koh}}(\mathbf{q}) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{nuk}}^{\text{koh}}(\mathbf{q}) + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{mag}}^{\text{koh}}(\mathbf{q}) .$$

Die experimentell mit einem Neutronendiffraktometer gemessene Reflexintensität $I(\mathbf{q})$ ist proportional zum differentiellen Wirkungsquerschnitt. Es gehen zusätzliche experimentelle Faktoren ein, die abhängig von der Probe und den experimentellen Bedingungen sind. Für eine ausführliche Diskussion sei auf die Darstellungen in [14, 16] verwiesen. Die wichtigsten Einflußgrößen werden im Folgenden kurz vorgestellt. Für die Reflexintensität $I(\mathbf{q})$ gilt:

$$I(\mathbf{q}) \sim \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{\text{koh}}(\mathbf{q}) \Phi \quad LP(\mathbf{q}) \quad D(\mathbf{q}) \quad A(\mathbf{q}) \quad E(\mathbf{q}) \quad H(\mathbf{q}) .$$

Der Neutronenfluß Φ am Probenort gibt die Anzahl der auf die Probe einfallenden Neutronen pro Zeiteinheit an.

Der kombinierte LORENTZ- und Polarisationsfaktor $LP(\mathbf{q})$ berücksichtigt bei einer winkelabhängigen Messung mit gleichförmiger Rotation des Kristalles die unterschiedliche Verweildauer eines Reflexes auf Grund der endlichen Winkelauflösung. Für Untersuchungen am Einkristall, bei denen sich der Detektor in der Ebene senkrecht zur Rotationsachse des Einkristalles befindet, ergibt sich die Abhängigkeit $LP(\mathbf{q}) \sim \lambda^3 / \sin(2\theta)$, wobei λ die Wellenlänge der Neutronen und θ der Beugungswinkel ist. Wird der Detektor zusätzlich um den Winkel ν aus der Ebene gekippt, so gilt $LP(\mathbf{q}) \sim \lambda^3 / [\sin(2\theta) \cos \nu]$, wobei in diesem Fall θ nicht mehr direkt der Beugungswinkel ist, sondern der Winkel bei der Projektion von \mathbf{q} in die Rotationsebene des Kristalles. Für Untersuchungen zylinderförmiger polykristalliner Proben ergibt sich die Beziehung $LP(\mathbf{q}) \sim \lambda^3 / [\sin(2\theta) \sin \theta]$.

Der Faktor $D(\mathbf{q})$ beschreibt die Reduzierung der Reflexintensität durch thermisch-diffuse Streuung. Zur Berechnung sind Kenntnisse über das Phononenspektrum notwendig. In der Regel ist der Effekt der thermisch-diffusen Streuung gering und wirkt sich nur auf die Temperaturfaktoren aus.

Die Absorption der Neutronen in der Probe wird mit dem Faktor $A(\mathbf{q})$ berücksichtigt. Eine Berechnung erfordert die Integration über alle möglichen Wege der Neutronen durch die Probe. Bei starker Absorption sollte zur Erzeugung einer maximalen Beugungsintensität der Radius einer zylinderförmigen Probe so gewählt werden, daß das Produkt (Zylinderradius) \cdot (linearer Absorptionskoeffizient) = 1.5 ist.

Der Extinktionsfaktor $E(\mathbf{q})$ muß bei der Untersuchung von großen Einkristallen guter Qualität in die Auswertung der Reflexintensitäten mit einbezogen werden. Er gibt den Einfluß von Mehrfachstreuungsprozessen auf die Reflexintensität wieder.

Abhängig von der Symmetrie der zu untersuchenden Struktur existieren symmetrieäquivalente Reflexe. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß durch Anwendung der Symmetrieelemente der Kristallklasse die reziproken Gittervektoren dieser Reflexe ineinander überführt werden können und demzufolge deren Reflexintensitäten gleich sind. Für polykristalline Proben bedeutet dies, daß Kristalle mit verschiedenen Orientierungen zu Reflexen an der gleichen Stelle im Diffraktogramm beitragen. Experimentell kann nur die Summe der jeweiligen Reflexintensitäten bestimmt werden. Dies wird durch den ganzzahligen Flächenhäufigkeitsfaktors $H(\mathbf{q})$ berücksichtigt.

Eng mit diesem Effekt verwandt ist die folgende Problematik bei der Untersuchung der magnetischen Ordnung mittels Neutronendiffraktion: Im Allgemeinen ist die Symmetrie der magnetischen Struktur verschieden von der Symmetrie der Kristallstruktur. Zum einen sind für die magnetische Struktur nur die momenttragenden Atome relevant, deren Symmetrie höher sein kann als die der gesamten Kristallstruktur. Der zweite und meist entscheidende Grund ist die Symmetrie der Momentanordnung an sich: Durch die Richtung des magnetischen Momentes als auch durch die Richtung der zur Beschreibung der magnetischen Struktur dienenden Propagationsvektoren wird die Symmetrie meist deutlich reduziert.

Falls die Symmetrie der Kristallstruktur und der magnetischen Struktur verschieden sind, kann sich in einem Kristallit die magnetische Ordnung in verschiedenen Orientierungen ausbilden. Die Anzahl dieser verschiedenen Realisierungen der magnetischen Ordnung wird durch die Gesamtheit der Symmetrieelemente bestimmt, die notwendig sind, um die beiden Symmetrien der Kristallstruktur und magnetischen Struktur ineinander überführen zu können. Demzufolge werden sich in polykristallinen Proben in Kristalliten mit gleicher Orientierung verschiedene Realisierungen der magnetischen Ordnung ausbilden, die im Allgemeinen bei gleichem Streuvektor verschiedene Intensitäten der magnetischen Reflexe bedingen. Auch bei einkristallinen Proben tritt dieser Effekt gewöhnlich auf, da sich die magnetische Ordnung im Allgemeinen in Domänen ausbildet, in denen die verschiedenen Realisierungen der magnetischen Ordnung vorliegen. Als Konsequenz kann im Experiment für einen Streuvektor nur die Mittelung der Reflexintensitäten für die verschiedenen Realisierungen der magnetischen Ordnung bestimmt werden. Dies führt dazu, daß in Abhängigkeit von den Symmetrieeigenschaften der Kristallstruktur und der magnetischen Struktur Informationen zur Bestimmung der magnetischen Ordnung verloren gehen.

Im Folgenden werden die sich daraus ergebenden Einschränkungen bei der Aufklärung der magnetischen Ordnung mittels Neutronendiffraktion für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen erläutert. Diese Substanzen besitzen eine tetragonale Gittersymmetrie. Analog zu den Darlegungen von G. SHIRANE [17] wird zur Vereinfachung der Ableitung zunächst von einer kollinearen magnetischen Struktur ausgegangen, in der alle magnetischen Momente parallel oder antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Damit ergibt sich eine vereinfachte Darstellung für die FOURIER-Komponenten $\tilde{\mu}_{\tau_l}$ der magnetischen Momente mit $\tilde{\mu}_{\tau_l} = \tilde{\mu}_{\tau_l} \kappa$. Der Betrag der skalaren Größe $\tilde{\mu}_{\tau_l}$ entspricht dem Betrag von $\tilde{\mu}_{\tau_l}$, das Vorzeichen von $\tilde{\mu}_{\tau_l}$ gibt die Ausrichtung von $\tilde{\mu}_{\tau_l}$ parallel bzw. antiparallel zum Einheitsvektor κ

an, der die einheitliche Momentrichtung charakterisiert. Für den magnetischen Strukturfaktor $|\mathbf{F}_{\text{mag}}(\mathbf{q})|^2$ ergibt sich

$$\begin{aligned} |\mathbf{F}_{\text{mag}}(\mathbf{q})|^2 &= \left| p \sum_l \tilde{\mu}_{\tau l} \kappa^\perp f_l(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_l} e^{-W_l(\mathbf{q})} \right|^2 \\ &= |\kappa^\perp|^2 \left| p \sum_l \tilde{\mu}_{\tau l} f_l(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_l} e^{-W_l(\mathbf{q})} \right|^2, \end{aligned}$$

wobei κ^\perp die zum Streuvektor \mathbf{q} senkrechte Komponente von κ ist. Der Term $|\kappa^\perp|^2$ berechnet sich zu $|\kappa^\perp|^2 = \sin^2 \eta$ mit η als Winkel zwischen der Momentrichtung κ und dem Streuvektor \mathbf{q} . Somit ist die Proportionalität $|\mathbf{F}_{\text{mag}}(\mathbf{q})|^2 \sim \sin^2 \eta$ die einzig verbliebene Information über die Momentrichtung. Werden die Richtungen von \mathbf{q} und κ mittels der MILLERSchen Indizes (hkl) bzw. $(h_\kappa k_\kappa l_\kappa)$ ausgedrückt, kann nach [17] der Wert $\sin^2 \eta$ entsprechend

$$\sin^2 \eta = 1 - \cos^2 \eta = 1 - \left[(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) (h_\kappa \mathbf{a}^* + k_\kappa \mathbf{b}^* + l_\kappa \mathbf{c}^*) d d_\kappa \right]^2$$

berechnet werden, wobei \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* und \mathbf{c}^* die Basisvektoren der reziproken Elementarzelle sowie d und d_κ die Netzebenenabstände für die Netzebenen (hkl) bzw. $(h_\kappa k_\kappa l_\kappa)$ sind. Dieser Ausdruck vereinfacht sich für ein tetragonales Gitter zu

$$\sin^2 \eta = 1 - \left\{ [(h h_\kappa + k k_\kappa) a^{*2} + l l_\kappa c^{*2}] d d_\kappa \right\}^2.$$

Die Reflexe $(h k l)$, $(h k \bar{l})$, $(k \bar{h} l)$ und $(k \bar{h} \bar{l})$ sind symmetrieäquivalent bezüglich des tetragonalen Gitters. Somit ist in der Beziehung für den magnetischen Strukturfaktor $|\mathbf{F}_{\text{mag}}(\mathbf{q})|^2$ der rechte Term $|p \sum \dots|^2$ für die vier Reflexe gleich, der linke Term $|\kappa^\perp|^2 = \sin^2 \eta$ im Allgemeinen jedoch nicht. Die vier Reflexe entsprechen den möglichen Realisierungsvarianten der magnetischen Ordnung. Auf Grund der bereits beschriebenen Domänenbildung in Einkristallen bzw. der Mittelung über mehrere Kristallite in polykristallinen Proben kann experimentell für die vier Reflexe nur die mittlere Intensität bestimmt werden, die proportional zur Mittelung $\langle \sin^2 \eta \rangle$ ist. Diese Mittelung ergibt nach [17]

$$\begin{aligned} \langle \sin^2 \eta \rangle &= 1 - \left\{ \frac{1}{2} (h^2 + k^2) (h_\kappa^2 + k_\kappa^2) a^{*4} + l^2 l_\kappa^2 c^{*4} \right\} d^2 d_\kappa^2 \\ &= 1 - \left\{ \frac{1}{2} (h^2 + k^2) a^{*2} \sin^2 \varphi + l^2 c^{*2} \cos^2 \varphi \right\} d^2, \end{aligned}$$

wobei φ der Winkel zwischen der Momentrichtung und der \mathbf{c} -Achse ist. Für die Bestimmung der magnetischen Ordnung in tetragonalen Systemen mittels Neutronendiffraktometrie ergibt sich demzufolge die Einschränkung, daß die Richtung der magnetischen Momente nur

bezüglich ihres Winkels zur c -Achse, jedoch nicht bezüglich ihres Winkels zur a - bzw. b -Achse bestimmt werden kann. Für nicht-kollineare magnetische Strukturen ergibt sich nach analogem Vorgehen, daß zwar die relativen Winkelbeziehungen zwischen den Momentrichtungen für die einzelnen magnetischen Atome vollständig bestimmt werden können, die absolute Orientierung der Momente zum Gitter jedoch wieder nur bezüglich des Winkels zur c -Achse.

Die Auswertung der Diffraktogramme im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt ausschließlich durch Einzelreflexanalyse. Dieses Verfahren ist dem hauptsächlichen Ziel der einzelnen Meßserien angepaßt, die Abhängigkeit der verschiedenen magnetischen Ordnungen von Experimentparametern wie Temperatur und Magnetfeld sowie von Probenparametern wie Stöchiometrievariation und Konzentration einer Elementsubstitution zu untersuchen. Die experimentellen Ergebnisse werden mit Berechnungen verglichen, die mit dem Computerprogramm IC-POWLS [14] durchgeführt werden. Dieses Programm ermöglicht die Berechnung der Reflexintensitäten für Neutronenbeugung an polykristallinen oder einkristallinen Proben mit vorgegebenen kristallographischen und magnetischen Strukturen. Es zeichnet sich insbesondere durch die Implementierung aller gängigen Beschreibungsvarianten für magnetische Strukturen unter Berücksichtigung der verschiedenen Symmetrien von kristallographischer und magnetischer Struktur aus.

Im Allgemeinen wird für eine Probe eine Serie von Diffraktogrammen aufgenommen. Bei der Auswertung werden zunächst ausgewählte Diffraktogramme analysiert, indem die berechneten Intensitäten aller nuklearen und magnetischen Reflexe mit den gemessenen Werten verglichen werden. Gewöhnlich werden hierbei die integrierten Reflexintensitäten durch Anpassung von GAUSS-Kurven an die Meßpunkte ermittelt. Nach dieser Überprüfung der Strukturmodelle und der Intensitätsberechnung wird die Konsistenzprüfung in den restlichen Diffraktogrammen an jeweils mindestens vier Reflexen für die einzelnen magnetischen Strukturen sowie die Kristallstruktur durchgeführt. Im Anschluß daran werden sämtliche Diffraktogramme auf die Reflexintensitäten der Kristallstruktur normiert, die unabhängig vom Auftreten der beobachteten antiferromagnetischen Ordnungen sind. Nach diesen Vorarbeiten erfolgt die Auswertung der für die jeweilige Meßaufgabe relevanten Reflexe.

2.2 Verwendete Instrumente

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Neutronenbeugungsexperimente wurden am Hochflußreaktor im Institut LAUE LANGEVIN Grenoble (ILL Grenoble) und am Berliner Neutronenstreuzentrum im HAHN-MEITNER-Institut Berlin (HMI Berlin) durchgeführt. Die vier verwendeten Diffraktometer sind sogenannte Zwei-Kreis-Instrumente, bei denen am Monochromatorkristall Neutronen mit einer Wellenlänge ausgewählt und in Abhängigkeit von ihrem Beugungswinkel 2θ nach der Probe detektiert werden. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Instrumentes ist in Abb. 1 veranschaulicht.

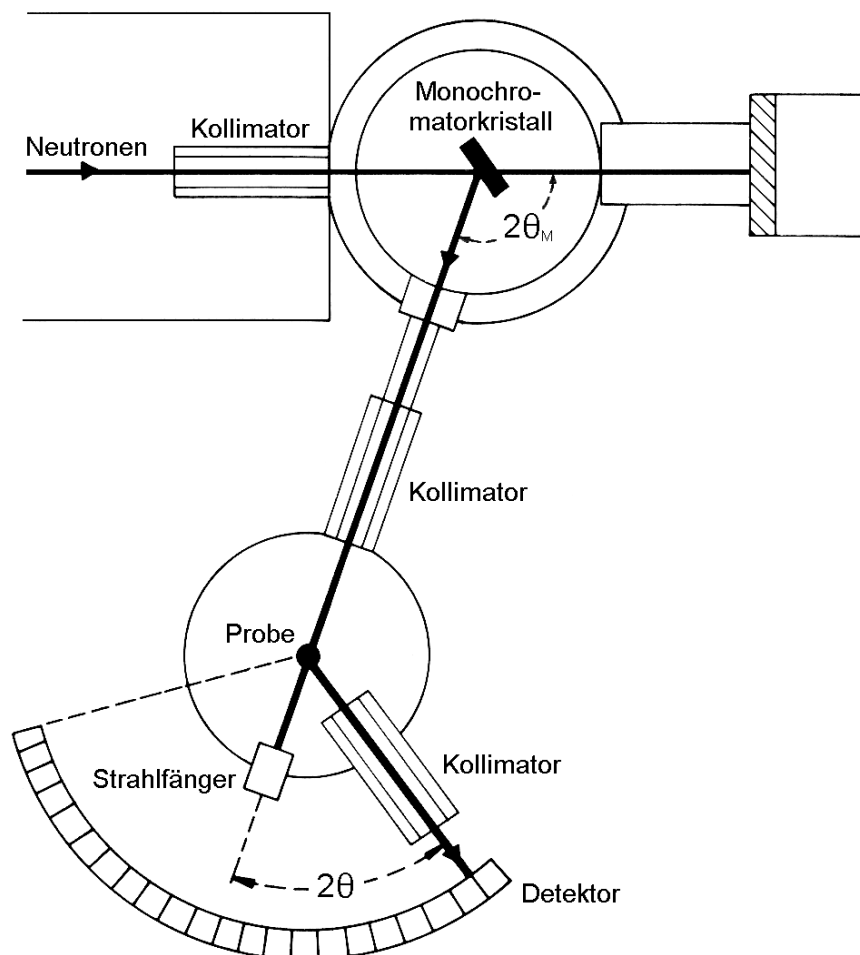


Abb. 1: Prinzipieller Aufbau eines Neutronendiffraktometers als Zwei-Kreis-Instrument (nach [13]). Die Neutronen werden am Monochromatorkristall um den Winkel $2\theta_M$ gebeugt sowie in Abhängigkeit vom Winkel 2θ nach der Beugung an der Probe detektiert.

Die einzelnen Neutronendiffraktometer unterscheiden sich in dem primär zur Verfügung stehenden Neutronenfluß, der Auflösung und der Detektorart. Die Auflösung wird hierbei hauptsächlich durch den Monochromatorkristall, den Monochromatorwinkel $2\theta_M$, die Kollimatoren und Blenden vor und hinter dem Monochromator sowie durch den Aufbau des Detektorsystems bestimmt. Für eine ausführliche Diskussion der möglichen Instrumentkonfigurationen wird auf die Darstellungen in [18] und auf die direkt von den Neutronenforschungszentren angebotenen Informationen [19, 20] verwiesen. Die Verwendung verschiedener Instrumente ist notwendig, da bei der Neutronendiffraktion generell ein Kompromiß zwischen Reflexintensitäten und Winkelauflösung gefunden werden muß. Im Folgenden wird die Auswahl der Instrumente für die später vorgestellten Strukturuntersuchungen kurz erläutert. Hierzu sind in Tab. 1 für die vier genutzten Diffraktometer einige wesentliche Instrumenteigenschaften aufgeführt.

	D1B ILL Grenoble	D2B ILL Grenoble	E6 HMI Berlin	D15 ILL Grenoble
Haupteinsatz	Polykristalline Proben	Polykristalline Proben	Polykristalline Proben	Einkristalle
Primärmonochromator	Pyrolytischer Graphit (002) mit $2\theta_M = 44.22^\circ$, fokussierend	Pyrolytischer Graphit (331) bzw. (335) mit $2\theta_M = 135^\circ$	Pyrolytischer Graphit (002) mit $2\theta_M = 42^\circ$, fokussierend	Kupfer (331) mit $2\theta_M = 90^\circ$
Wellenlänge	0.252 nm	0.2398 nm bzw. 0.1594 nm	0.24 nm	0.1176 nm
Neutronenfluß am Probenort	$6.5 \cdot 10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$5 \cdot 10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ohne Kollimation	$7.8 \cdot 10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Nutzbarer 2θ -Bereich	$-20^\circ \dots 144^\circ$	$5^\circ \dots 165^\circ$	$5^\circ \dots 115^\circ$	$-5^\circ \dots 135^\circ$
Detektortyp	Ortsempfindlicher $^3\text{He/Xe}$ -Detektor	Multidetektor mit ^3He -Zählrohren	Ortsempfindlicher BF_3 -Detektor	Einzeldetektor mit ^3He -Zählrohr
Winkelbereich des Detektors	80°	160°	20°	-
Anzahl der Detektorkanäle	400	64	200	1
Breite eines Detektorkanals	0.2°	0.05°	0.1°	Abhängig von Detektorblende

Tab. 1: Neutronendiffraktometer und deren Eigenschaften für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Beugungsexperimente [19, 20].

Für die in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellten parameterabhängigen Untersuchungen der magnetischen Ordnung ist die Bestimmung der Reflexintensitäten das Hauptziel. Deshalb wurden diese Messungen am Instrument D1B ausgeführt, das sowohl einen hohen Neutronenfluß am Probenort als auch einen ausgedehnten ortsauflösenden Detektor besitzt, mit dem komplette Diffraktogramme ohne Umsetzen des Detektors aufgenommen werden können. Weiterhin liegt das Auflösungsoptimum dieses Instrumentes in dem für die Untersuchung magnetischer Reflexe entscheidenden Beugungswinkelbereich. Die Aufnahme eines Diffraktogrammes an den im Rahmen der Arbeit untersuchten Proben dauerte gewöhnlich 15 Minuten. Als Experimentparameter wurde die Probentemperatur im Bereich von 1.5 K bis 30 K variiert.

Das Instrument D2B ist auf die Messung von Neutronendiffraktogrammen mit sehr guter Auflösung in einem großen Beugungswinkelbereich optimiert. Dies wird durch einen großen Monochromatorwinkel sowie durch Kollimatoren vor und hinter dem Monochromator als auch vor den Detektorzellen erreicht. Neben der deutlich reduzierten Intensität erfordert dies auch das wiederholte Umsetzen des Detektors zur Aufnahme eines Diffraktogrammes. Typisch für dieses Instrument ist eine Meßzeit von 2 bis 5 Stunden für ein Diffraktogramm, wobei der Detektor fünf Mal in jeweils 50 Schritten von 0.05° umgesetzt wird, um zur Fehlerreduzierung über die so gemessenen fünf vollständigen Diffraktogramme mitteln zu können. Das Instrument D2B wurde im höchstaflösenden Modus für die im Kapitel 6 erläuterten Untersuchungen magneto-elastischer Effekte eingesetzt, da die magnetisch induzierten Gitterverzerrungen sehr gering sind und sich in sehr kleinen Aufspaltungen von Reflexen niederschlagen.

Für die im Kapitel 7 vorgestellten Untersuchungen einer polykristallinen Probe im Magnetfeld bis 2 T wurde das Instrument E6 gewählt, da an ihm der erforderliche Kryomagnet zur Verfügung stand. Der Aufbau und die Arbeitsweise ist ähnlich dem Instrument D1B, bei vergleichbarer Auflösung liefert das Instrument E6 jedoch eine deutlich geringere Reflexintensität.

Für die magnetfeldabhängigen Untersuchungen eines Einkristalles im Kapitel 8 wurde das Neutronendiffraktometer D15 ausgewählt. Es bietet neben einem hohen Neutronenfluß den entscheidenden Vorteil, daß der Detektor zusätzlich zur horizontalen Bewegung auch vertikal gekippt werden kann und somit die Messung von Reflexen mit Beugungsvektorkomponenten senkrecht zur horizontalen Ebene ermöglicht wird. Dies erlaubt zusammen mit der Verwendung eines Magnetkryostaten mit großem vertikalen Öffnungswinkel und mit vertikalem Magnetfeld die Untersuchung von magnetischen Strukturen, deren Propagationsvektoren Komponenten in Feldrichtung besitzen.

3 Quaternäre Borkarbid-Verbindungen

In den letzten Jahren erlangten Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbid-Verbindungen $R-T-B-C$ auf Grund ihrer elektrischen und magnetischen Eigenschaften ein großes wissenschaftliches Interesse. Nach der Entdeckung von supraleitendem Verhalten in $Y-Ni-B-C$ -Verbindungen [21, 22] mit einer supraleitenden Übergangstemperatur T_c von 15.6 K für die YNi_2B_2C -Phase [23] konnte in $Y-Pd-B-C$ -Verbindungen ein T_c von 23 K nachgewiesen werden [24], das vergleichbar ist mit den bis dahin höchsten T_c -Werten in intermetallischen Verbindungen [25-27] von 20.3 K in Nb_3Ga [28] bzw. 23.2 K in Nb_3Ge -Filmen [29, 30]. Mit $T = Pt$ [31], Ru [32] und Rh [33] wurden weitere supraleitende RT_2B_2C -Verbindungen hergestellt, deren T_c -Werte jedoch deutlich niedriger sind als die vergleichbarer RNi_2B_2C -Verbindungen. Im Gegensatz zu den RNi_2B_2C -Verbindungen ist es bis jetzt jedoch nicht gelungen, die $R-Pd-B-C$ -Verbindungen einphasig herzustellen [34]. In RNi_2B_2C -Verbindungen mit $R = Tm, Er, Ho$ und Dy wurde neben der Supraleitung magnetische Fernordnung nachgewiesen [35, 36, 37]. Somit steht eine Substanzklasse zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Supraleitung und Magnetismus zur Verfügung, die gegenüber den CHEVREL-Phasen RMo_6S_8 [6, 38] und RMo_6Se_8 [39] sowie den Rhodiumboriden RRh_4B_4 [40] den Vorteil bietet, daß die Werte der Übergangstemperaturen beider Ordnungsphänomene in der gleichen Größenordnung und experimentell gut zugänglich sind.

T. SIEGRIST und Mitarbeiter bestimmten erstmals die Kristallstruktur von $LuNi_2B_2C$ und $LuNiBC$ [41]. Der Aufbau aus sich abwechselnden LuC -Ebenen und $(NiB)_2$ -Schichten führt für die Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen zur allgemeinen Formel $(RC)_m(NiB)_{2n}$ mit $R =$ Seltene Erde, Sc, Y oder La . In der homologen Reihe konnten für verschiedene Kombinationen m und n supraleitende Verbindungen synthetisiert werden: Für $m = n = 1$ wurde das höchste T_c mit 16.6 K in $LuNi_2B_2C$ ermittelt, wobei zahlreiche weitere RNi_2B_2C -Verbindungen mit unmagnetischen und magnetischen R^{3+} -Ionen supraleitende Eigenschaften aufweisen [42]. Für YNi_4B_4C mit $m = 1$ und $n = 2$ wurde durch Q. W. YAN und Mitarbeiter [43] ein T_c von 15.9 K bestimmt. H. KITÔ und Mitarbeiter [44] fanden für $Y_3Ni_4B_4C_3$ mit $m = 3$ und $n = 2$ ein T_c von 11.0 K. Beide Ergebnisse wurden jedoch bis heute von keiner anderen Arbeitsgruppe bestätigt. Im Ergebnis von Bandstrukturechnungen wurde für $LuNiBC$ mit $m = 2$ und $n = 1$ Supraleitung vorhergesagt [45] und mittels Widerstands- und Suszeptibilitätsmessungen auch nachgewiesen [46]. Das T_c von 2.9 K in $LuNiBC$ konnte durch partielle Substitution des Nickels

durch Kupfer in $\text{Lu}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{BC}$ auf einen Wert von 6.4 K bzw. in $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{BC}$ auf 8.9 K erhöht werden [47, 48]. Die Kombination $m = 3$ und $n = 1$ konnte als Verbindung $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ mit Stickstoff anstelle des Kohlenstoffes synthetisiert werden. Diese Substanz weist ein T_c von 12.3 K auf [49]. Die Existenz dieser supraleitenden Verbindung wurde jedoch bis heute durch keine andere Arbeitsgruppe bestätigt.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die $(\text{RC})_m(\text{NiB})_{2n}$ -Verbindungen mit $m = n = 1$ ausgewählt, da die supraleitenden Übergangstemperaturen vergleichsweise hoch sind, und die Auswahl an supraleitenden Verbindungen mit verschiedenen R^{3+} -Ionen am größten ist [7, 50]. Weiterhin können sowohl polykristalline [23, 51] als auch einkristalline Proben [52, 53] einphasig hergestellt werden. Durch das Einbringen unmagnetischer als auch magnetischer R^{3+} -Ionen können die supraleitenden und magnetischen Eigenschaften gezielt variiert werden [54, 55]. Diese Substanzgruppe ist somit bestens für die Untersuchung des Wechselspiels von Supraleitung und Magnetismus geeignet.

3.1 $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ($R = \text{Seltene Erde, Sc, Y, La}$)

In diesem Abschnitt soll nach einer kurzen Vorstellung der Kristallstruktur auf die Art und den Mechanismus der Supraleitung in $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen eingegangen werden. Anhand einer Analyse der elektronischen Struktur werden Konsequenzen für die Supraleitung und für die magnetische Ordnung dargelegt. Im Anschluß werden die charakteristischen Übergangstemperaturen beider Phänomene einander gegenübergestellt.

Alle $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen kristallisieren in der $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Struktur, die mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt [41, 56] und durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt wurde [57]. Die $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Struktur kann aus der tetragonalen innenzentrierten ThCr_2Si_2 -Struktur mit der Raumgruppe $I 4/mmm$ abgeleitet werden, indem in die den Th-Ebenen entsprechenden Lu-Ebenen Kohlenstoff eingefügt wird. Bei Raumtemperatur betragen die Gitterparameter $a = 0.34639$ nm und $c = 1.06313$ nm. Lutetium befindet sich auf der WYCKOFF-Position $2a: 0, 0, 0$; Nickel auf $4d: 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$; Bor auf $4e: 0, 0, z_B$ mit $z_B = 0.3618$ sowie Kohlenstoff auf $2b: 0, 0, \frac{1}{2}$ [56]. In Abb. 2 ist die $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Struktur als Abfolge von LuC-Ebenen und $(\text{NiB})_2$ -Schichten dargestellt. Lutetium ist in den LuC-Ebenen quadratisch von vier Kohlenstoffatomen umgeben. In den $(\text{NiB})_2$ -Schichten ist das Nickel tetraedrisch mit vier Bor-Atomen im Abstand von 0.21 nm koordiniert. Die Tetraeder sind an den Kanten

miteinander verbunden und bedingen somit einen sehr kleinen Ni-Ni-Abstand von 0.245 nm. Beide Schichtsysteme werden durch gerade (B-C-B)-Brücken verbunden.

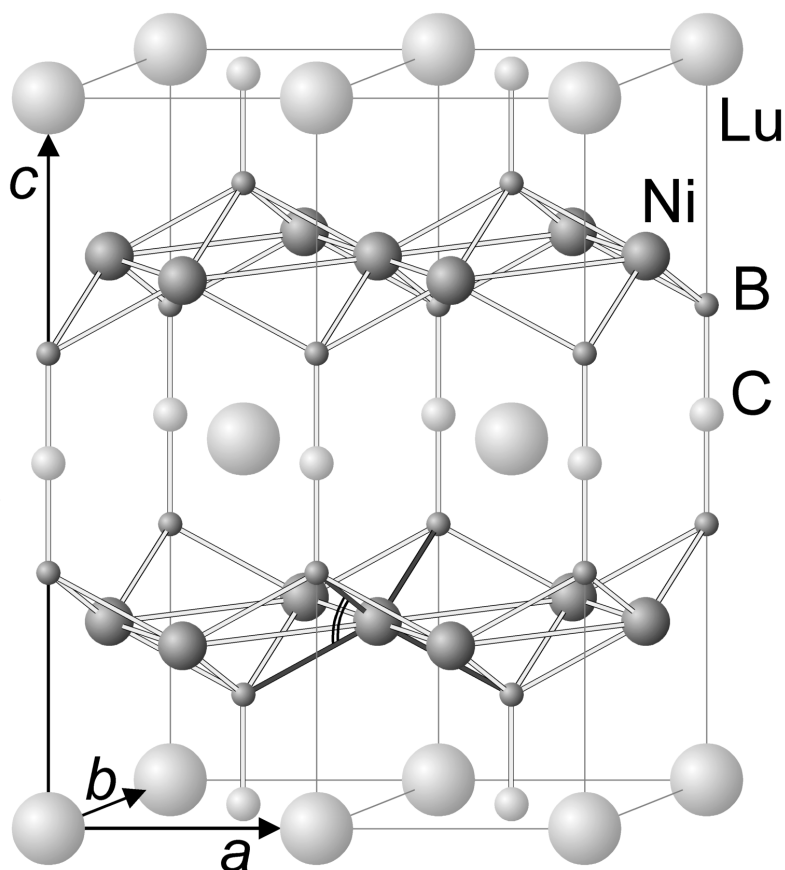


Abb. 2: Kristallstruktur von $LuNi_2B_2C$ [56]. Im unteren Teil der Abbildung sind in einem NiB_4 -Tetraeder die (Ni-B)-Bindungen sowie der (B-Ni-B)-Winkel hervorgehoben.

Innerhalb der Reihe der isostrukturellen RNi_2B_2C -Verbindungen wirkt sich der unterschiedliche Radius der R^{3+} -Ionen wie folgt aus: Durch eine Vergrößerung des R^{3+} -Radiuses wird der (R-C)-Abstand und somit der Gitterparameter a der tetragonalen Elementarzelle vergrößert. Da innerhalb der Verbindungsreihe sowohl der (B-C)-Abstand als auch der (B-Ni)-Abstand nahezu unverändert bleiben, wird eine Verringerung des tetraedrischen (B-Ni-B)-Winkels erzwungen. Dies führt wiederum zu einer Reduzierung der Dicke der $(NiB)_2$ -Schicht und somit zu einer Abnahme des Gitterparameters c . Die mechanische Verspannung der $(NiB)_2$ -Schicht ist nach dieser Betrachtung für die $LuNi_2B_2C$ -Verbindung am geringsten, da in ihr der Wert des (B-Ni-B)-Winkels mit 108.8° dem idealen Wert von 109.47° für freie Tetraeder am nächsten kommt [56]. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da innerhalb der Reihe der RNi_2B_2C -Verbin-

dungen für $R = \text{Lu}$ die höchste supraleitende Übergangstemperatur T_c mit 16.6 K nachgewiesen wurde [42].

Bandstrukturechnungen für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [58, 59, 60] ergaben, daß die elektronischen Eigenschaften dreidimensional sind sowie alle Atome an den aktiven Bändern an der FERMI-Kante beteiligt sind [60]. Wie in Abb. 3 zu sehen ist, weist die elektronische Zustandsdichte $DOS(E)$ an der FERMI-Kante eine starke Überhöhung auf. Diese ist auf ein sehr flaches Band im Bereich der FERMI-Energie zurückzuführen, das hauptsächlich durch die $3d$ -Elektronen des Nickels bestimmt wird [61]. Durch Bandstrukturechnungen für verschieden große Teile der Struktur in der Umgebung der Ni-Atome konnte gezeigt werden, daß sich diese Überhöhung erst durch Hinzunahme von Lutetium im $\text{Lu}(\text{NiB})_2$ -Struktursegment herausbildet und der Kohlenstoff als Elektronendonator benötigt wird [60].

Neben diesen Elektronen mit sehr niedrigen FERMI-Geschwindigkeiten gibt es Elektronen mit deutlich höheren FERMI-Geschwindigkeiten, die aus den Bändern mit einer größeren Steigung im Bereich der FERMI-Energie resultieren [62, 63]. Bereits mit einem Zweibandmodell mit zwei festen FERMI-Geschwindigkeiten der Elektronen können S. V. SHULGA und Mitarbeiter [64] die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Größen der Supraleitung in den $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen erklären. G. GOLL und Mitarbeiter [65, 66] interpretieren ihre DE-HAAS-VAN-ALPHEN-Messungen an supraleitenden $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen ebenfalls dahingehend, daß die beobachteten Oszillationen aus zwei verschiedenen Gebieten der FERMI-Fläche stammen: Für den ersten Bereich bildet sich keine Energielücke für die Bewegung der Cooper-Paare in hohen Magnetfeldern aus, während im zweiten Bereich eine Energielücke im supraleitenden Zustand auftritt. DE-HAAS-VAN-ALPHEN-Messungen an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen [67, 68] ergeben ein ähnliches Bild, wenn auch im Detail Abweichungen zu verzeichnen sind.

L. F. MATTHEISS und Mitarbeiter [58] korrelieren die Reduzierung der elektronischen Zustandsdichte an der FERMI-Kante für $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gegenüber $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit der Abnahme des (B-Ni-B)-Tetraederwinkels. Im Ergebnis einer systematischen Untersuchung der kompletten Reihe von $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen stellen M. DIVIŠ und Mitarbeiter [69] fest, daß innerhalb der Serie durch die Veränderung der elektronischen Eigenschaften des R^{3+} -Ions und mit abnehmendem (B-Ni-B)-Tetraederwinkel nicht nur die Zustandsdichte an der FERMI-Kante abnimmt, sondern daß auch die Breite der Überhöhung an dieser Stelle zunimmt, und somit, vermittelt über die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die supraleitende Übergangstemperatur stark herabgesetzt wird. Die in $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen experimentell beobachtete Abnahme der supralei-

tenden Übergangstemperatur T_c mit $dT_c/x \approx 3 \text{ K/at.}\%$ [70] wird neben Unordnungseffekten hauptsächlich mittels einer Veränderung der Position der FERMI-Kante gegenüber der Überhöhung der elektronischen Zustandsdichte in diesem Bereich erklärt [71]. Dies verdeutlicht, daß die supraleitenden Eigenschaften der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen entscheidend durch die elektronischen Eigenschaften am Nickel-Platz bestimmt werden. Die Frage, ob es bei den $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen um d -wellenartige Supraleiter handelt [72], oder ob der Ordnungsparameter s -wellenartig ist und die anisotropen und ungewöhnlichen Eigenschaften mit einer anisotropen Energielücke in Verbindung gebracht werden können [73], ist noch in der wissenschaftlichen Diskussion [74].

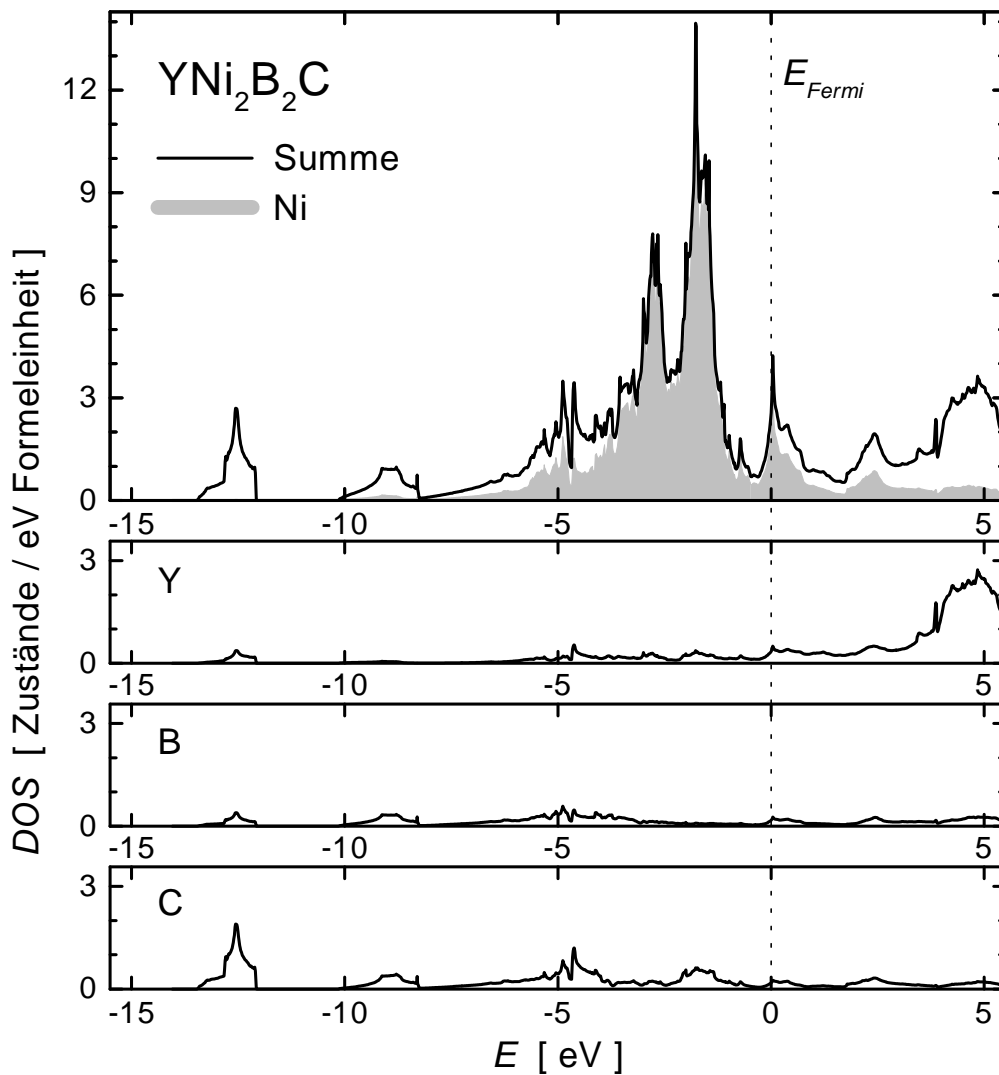


Abb. 3: Elektronische Zustandsdichte $DOS(E)$ von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und Beiträge der einzelnen Atome [59, 61].

Unter Nutzung der Ergebnisse von Bandstrukturechnungen für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im normalleitenden Zustand berechneten J. Y. RHEE und Mitarbeiter [75] die verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi(\mathbf{q})$ mit

$$\chi(\mathbf{q}) = \sum_{n,m,k} \frac{f[\epsilon_m(\mathbf{k})] \{1 - f[\epsilon_n(\mathbf{k}+\mathbf{q})]\}}{\epsilon_n(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \epsilon_m(\mathbf{k})},$$

wobei $f[\epsilon]$ die FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion ist. Die verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi(\mathbf{q})$ beschreibt die Antwort des Elektronensystems auf eine äußere Störung durch die Veränderung seines Zustandes. Sie stellt ein von der Richtung und der Größe des Impulses abhängiges Maß für die Anzahl der Streukanäle des Elektronensystems dar. Dabei werden die größten Beiträge von den Elektronenzuständen in der Umgebung der FERMI-Energie geliefert. In den Abbn. 4a) und b) sind die Ergebnisse für die verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi(\mathbf{q})$ mit Wellenvektoren \mathbf{q} entlang der \mathbf{c}^* - bzw. \mathbf{a}^* -Achse dargestellt. Für $\mathbf{Q} = (0\ 0\ 0.3)$ und $\mathbf{Q} = (0\ 0\ 0.9)$ sind schwach ausgeprägte breite Maxima zu erkennen.

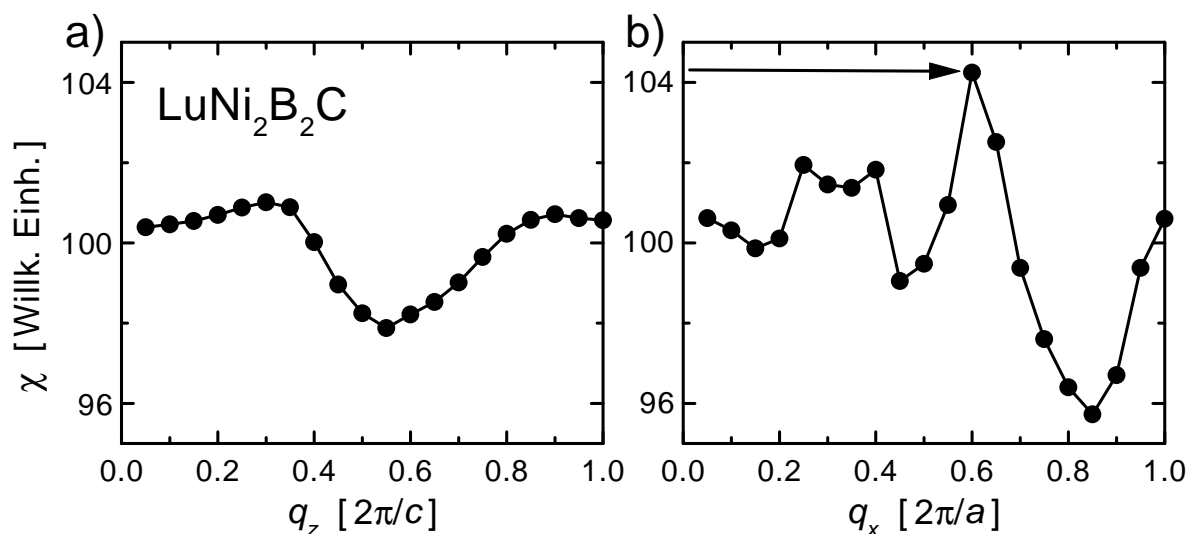


Abb. 4: Verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi(\mathbf{q})$ von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ für Wellenvektoren \mathbf{q} entlang a) der \mathbf{c}^* -Achse bzw. b) der \mathbf{a}^* -Achse [75]. Der FERMI-SURFACE-NESTING-Vektor $(0.6\ 0\ 0)$ ist in b) durch einen Pfeil symbolisiert.

Die Ursache für das stark ausgeprägte scharfe Maximum bei $\mathbf{Q} = (0.6\ 0\ 0)$ ist ein Effekt, der als FERMI-SURFACE-NESTING bezeichnet wird [75, 76]. Dieses entsteht, wenn zwei zueinander parallele Ebenen der FERMI-Fläche existieren und dadurch ein Übergang zwischen zwei Punkten der FERMI-Fläche mit demselben Wellenvektor \mathbf{Q} für einen größeren Bereich möglich ist [77]. In der Darstellung der FERMI-Fläche von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in Abb. 5 ist der NESTING-Vektor durch einen Pfeil gekennzeichnet. Er verbindet zur \mathbf{a}^* -Achse senkrechte Ebenen der FERMI-

Fläche, deren Schnittlinien in den dargestellten vier Querschnitten übereinander liegen und somit als eine Linie zu sehen sind, während im allgemeinen Fall vier Linien zu erkennen sind.

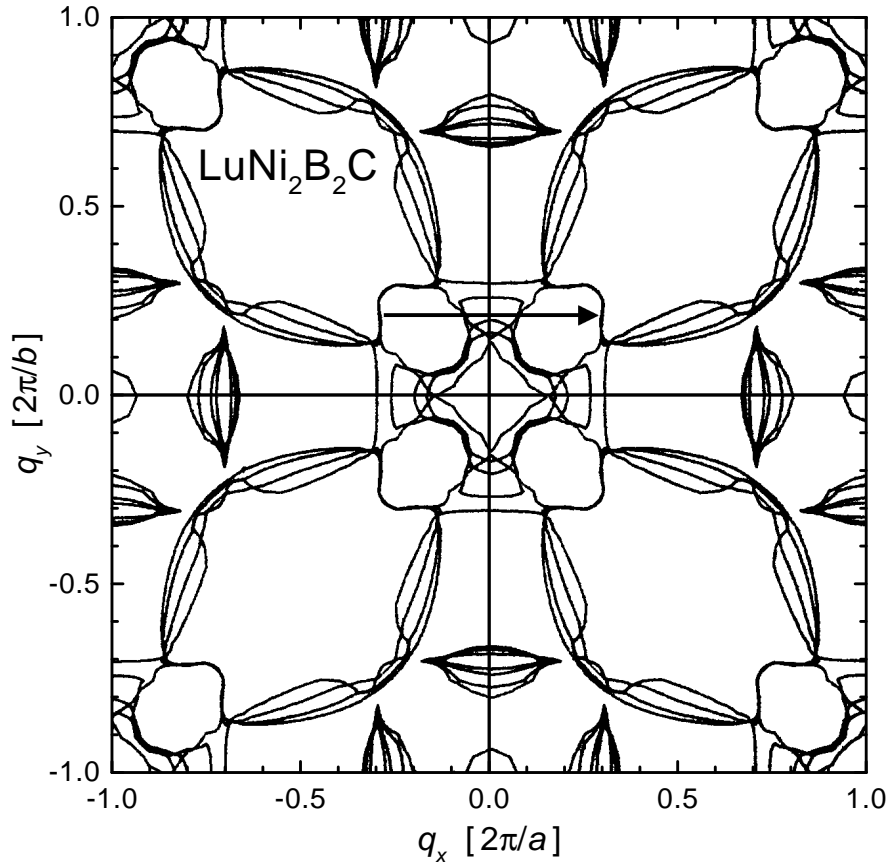


Abb. 5: Vier übereinander gezeichnete Querschnitte der berechneten FERMI-Fläche von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ senkrecht zur c^* -Achse an den Stellen $0.0c^*$, $0.5c^*$, $0.8c^*$ und $1.0c^*$. Der NESTING-Vektor $(0.6\ 0\ 0)$ ist durch einen Pfeil symbolisiert (nach [75]).

Unter der Annahme, daß die dominierende Kopplung zwischen den magnetischen Momenten der R^{3+} -Ionen in $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen von der indirekten RUDERMAN-KITTEL-KASUYA-YOSIDA-Wechselwirkung ($RKKY$ -Wechselwirkung) über die Leitungselektronen vermittelt wird, können sich die Maxima der verallgemeinerten Suszeptibilität $\chi(\mathbf{q})$ für Wellenvektoren \mathbf{Q} in einer antiferromagnetischen Ordnung der R^{3+} -Momente mit diesen \mathbf{Q} als Propagationsvektoren niederschlagen [75]. Für die Wellenvektoren $\mathbf{Q} = (0.6\ 0\ 0)$ und $\mathbf{Q} = (0\ 0\ 0.9)$ wird dies auch beobachtet: Für $R = \text{Gd}$, Tb und Er sind antiferromagnetische Strukturen mit Propagationsvektoren von $(0.55\ 0\ 0)$, $(0.555\ 0\ 0)$ bzw. $(0.5526\ 0\ 0)$ die dominierenden magnetischen Strukturen bei tiefen Temperaturen [78]. In $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen treten in einem engen Temperaturbereich antiferromagnetische Strukturen mit Propagationsvektoren von $(0.585\ 0\ 0)$

und (0 0 0.915) auf [79]. Im Gegensatz dazu existiert für keine RNi_2B_2C -Verbindung eine antiferromagnetische Struktur mit einem Propagationsvektor in der Nähe von $\mathbf{Q} = (0\ 0\ 0.3)$ [78]. Hierzu merken J. Y. RHEE und Mitarbeiter [75] an, daß in ihren Berechnungen der Einfluß der Supraleitung auf die verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi(\mathbf{q})$ noch nicht berücksichtigt ist. Neben einer allgemeinen Modifizierung des Verlaufes kann es bei Existenz einer Energielücke im supraleitenden Zustand zu einer Reduzierung des Wertes von $\chi(\mathbf{q})$ insbesondere für kleine Wellenvektoren \mathbf{q} kommen [80, 81].

Mittels inelastischer Neutronenbeugung an $LuNi_2B_2C$ - [82, 83] und YNi_2B_2C -Einkristallen [84] wurde eine anomale Temperaturabhängigkeit der Phononen niedrigster Energie für Wellenvektoren nahe dem NESTING-Vektor von (0.6 0 0) ermittelt. Mit sinkender Temperatur nimmt die Signalstärke der Phononen dieses Wellenvektorbereiches im Fall der höherenergetischen optischen Phononen ab, während die der niederenergetischen akustischen Phononen zunimmt [83, 84]. Diese Verlagerung der Beugungsintensitäten verstärkt sich unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur T_c . Gleichzeitig kommt es zu einer drastischen Absenkung der Energie beider Phononen in der Umgebung des NESTING-Vektors [82, 84] sowie zu einer Verringerung der Energiebreite des akustischen Phonons, die beide mittels der Ausbildung der Energielücke im supraleitenden Zustand erklärt werden [83, 85]. Trotz der unterschiedlichen Interpretation der Meßergebnisse bezüglich der eventuellen Ausbildung einer zusätzlichen Anregung phononischen Charakters unterhalb von T_c in [86] und [87, 88] läßt sich daraus ableiten, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in RNi_2B_2C -Verbindungen stark ist, was durch Messungen von Punktkontaktspektren bestätigt wird [89].

Die Einstufung der RNi_2B_2C -Verbindungen als Elektron-Phonon-vermittelte Supraleiter wird durch die Untersuchung des Bor- und Kohlenstoff-Isotopeneffekts in YNi_2B_2C -Verbindungen unterstützt [90]. Analog hergestellte Proben, die sich nur in der Auswahl der eingesetzten Isotope unterscheiden, zeigen verschiedene supraleitende Übergangstemperaturen. Dies wird mit einer Modifizierung der Phononenfrequenzen auf Grund der unterschiedlichen Massen der Isotope erklärt.

F. GOMPF und Mitarbeiter [91] kamen durch den Vergleich der Phononenspektren von supraleitenden mit nichtsupraleitenden $R(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$ -Verbindungen ($R = Y, Lu, La$) und die Modellierung der Spektren zu dem Schluß, daß die Schwingungen der R^{3+} -Ionen vermittelt über die Elektron-Phonon-Kopplung wesentlich an der Entstehung der Supraleitung beteiligt sind und somit die ursprüngliche Annahme einer Trennung des magnetischen (RC)-Systems vom

supraleitenden $(NiB)_2$ -System für RNi_2B_2C -Verbindungen mit magnetischen R^{3+} -Ionen [36] nicht zutrifft. Der Nachweis der mikroskopischen Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung gelang U. YARON und Mitarbeitern [92] mittels Kleinwinkel-Neutronenbeugungsuntersuchungen des supraleitenden Flußgitters von $ErNi_2B_2C$ -Einkristallen.

Die ABRIKOSOV-GOR'KOV-Theorie [4] sagt für wechselwirkungsfreie paramagnetische Verunreinigungen in Supraleitern eine Skalierung der supraleitenden Übergangstemperatur T_c mit dem DE-GENNES-Faktor DG voraus, wobei $DG = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$ mit g_J als LANDÉ-Faktor und J als Gesamtdrehimpuls ein Maß für die paarbrechende Wirkung eines Seltenerd-Ions R^{3+} auf Grund seines magnetischen Momentes angibt. Falls die Hybridisierung zwischen den $4f$ -Zuständen und den Leitungselektronen schwach ist, kann diese Skalierung auch bei höheren Konzentrationen der paramagnetischen R^{3+} -Ionen [93] sowie in Spezialfällen für antiferromagnetisch ordnende R^{3+} -Ionen [94] beobachtet werden. Wird die Wechselwirkung im magnetischen Untergitter der R^{3+} -Ionen durch die $RKKY$ -Wechselwirkung dominiert, so ergibt sich für die Übergangstemperatur T_N der antiferromagnetischen Ordnung der R^{3+} -Momente die Beziehung $k_B T_N = \frac{2}{3} \hat{J}(Q) (g_J - 1)^2 J(J + 1)$, wobei $\hat{J}(Q)$ das Maximum der Austauschkopplungskonstante $\hat{J}(q)$ in Energieeinheiten als Funktion vom Wellenvektor q ist [95]. Unter der Annahme, daß die Abhängigkeit des $\hat{J}(Q)$ von der Art des R^{3+} -Ions gering sei, skaliert die antiferromagnetische Ordnungstemperatur T_N demzufolge ebenfalls mit dem DE-GENNES-Faktor DG [54].

In Abb. 6 sind die Werte der Übergangstemperaturen beider Ordnungsphänomene für ausgewählte RNi_2B_2C -Verbindungen in Abhängigkeit vom DE-GENNES-Faktor DG dargestellt [54, 78, 96]. Für die schweren magnetischen Seltenerd-Ionen R^{3+} ist ein Abfall der supraleitenden Übergangstemperatur T_c sowie ein streng monotoner Anstieg der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur T_N mit steigendem DE-GENNES-Faktor DG zu verzeichnen [37].

In den magnetisch ordnenden RNi_2B_2C -Verbindungen kann durch die Wahl des R^{3+} -Ions das Verhältnis T_c / T_N zwischen der supraleitenden Übergangstemperatur T_c und der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur T_N von Werten deutlich größer 1 (11 K / 1.5 K für $TmNi_2B_2C$) bis zu Werten signifikant unter 1 (6 K / 10 K für $DyNi_2B_2C$) variiert werden [7]. Somit steht ein großer Spielraum für die Energieskalen der beiden Ordnungsphänomene zur Verfügung, der für die Untersuchung der Koexistenz als auch der Konkurrenz zwischen ihnen sowie der ihnen zugrunde liegenden Wechselwirkungen genutzt werden kann. Von besonderem Interesse ist die Verbindung $HoNi_2B_2C$, da für sie die beiden Übergangstemperaturen nahezu gleich groß sind.

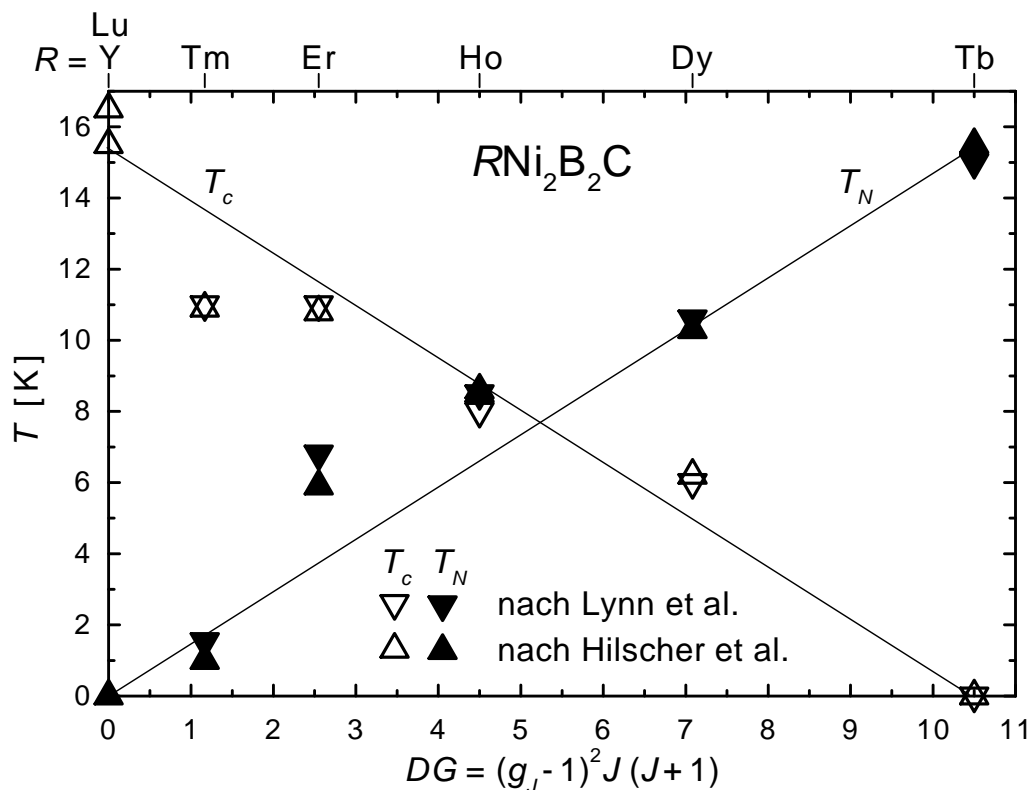


Abb. 6: Supraleitende Übergangstemperatur T_c und antiferromagnetische Ordnungstemperatur T_N ausgewählter RNi_2B_2C -Verbindungen in Abhängigkeit vom R^{3+} -Ion und dessen DE-GENNES-Faktor DG [54, 78, 96].

Auf die sich daraus ableitende spezielle Form des Wechselspiels von Magnetismus und Supraleitung wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen. Im Anschluß werden die Eigenschaften der RNi_2B_2C -Verbindungen mit $R = Dy, Tb$ und Er kurz erläutert.

3.2 Eigenschaften von $HoNi_2B_2C$

In diesem Abschnitt wird nach einer Vorstellung der verschiedenen magnetischen Strukturen von $HoNi_2B_2C$ auf eine Besonderheit der Supraleitung in dieser Verbindung, das sogenannte REENTRANT-Verhalten, eingegangen. Die Ho^{3+} -Ionen besitzen als Seltenerd-Ionen mit unvollständig gefüllten $4f$ -Elektronenschalen magnetische Momente, die sich in $HoNi_2B_2C$ bei Temperaturen unter 8 K langreichweitig ordnen. Als $3d$ -Element kann Nickel ebenfalls ein magnetisches Moment haben, trägt in $HoNi_2B_2C$ jedoch nicht zur magnetischen Ordnung bei [96, 97, 98]. Neben der Kristallstruktur sind in Abb. 7 die erstmals von A. I. GOLDMAN und Mitarbeitern [79] mittels Einkristallneutronendiffraktion nachgewiesenen antiferromagnetischen

Strukturen der Ho^{3+} -Momente veranschaulicht.

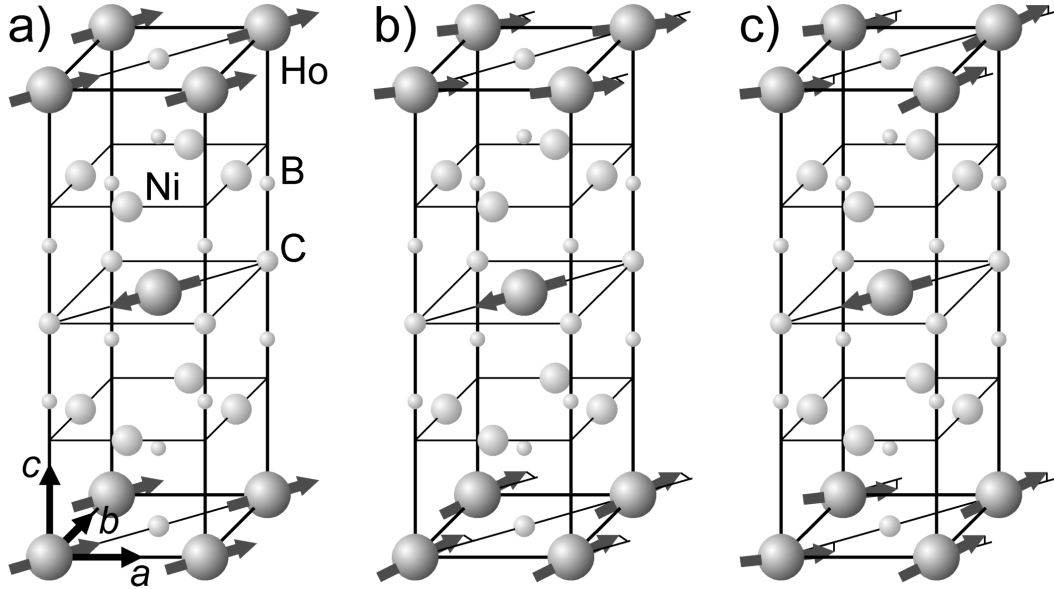


Abb. 7: Kristallstruktur [56] und antiferromagnetische Strukturen von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Die Pfeile symbolisieren die Richtung der Ho-Momente für a) die kommensurable c -Achsen-modulierte τ_1 -Struktur [102], b) die inkommensurable c -Achsen-modulierte τ_2 -Struktur [79] und c) den eigenen Vorschlag für eine inkommensurable a - und c -Achsen-modulierte Multi- τ -Struktur mit den Propagationsvektoren τ_3 und τ_1 .

Die in Abb. 7a) dargestellte Ordnung ist der magnetische Grundzustand bei tiefen Temperaturen. Die Ho^{3+} -Momente sind ferromagnetisch in den ab -Ebenen angeordnet und in c -Richtung antiferromagnetisch gestapelt [79]. Dieser antiferromagnetischen Struktur wird demzufolge der kommensurable Propagationsvektor $\tau_1 = (0\ 0\ 1)$ zugeordnet. Sie wird im Nachfolgenden als τ_1 -Struktur bezeichnet. In $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wird die Momentenrichtung maßgeblich durch die Kristallfelder bestimmt [69, 99, 100]. Entsprechend den Darlegungen in Abschnitt 2.1 kann in Diffraktionsexperimenten auf Grund der tetragonalen Symmetrie der Elementarzelle die Richtung der magnetischen Momente nicht eindeutig bestimmt werden. Die Orientierung der Ho^{3+} -Momente entlang der $[110]$ -Richtung ergibt sich aus winkel- und magnetfeldabhängigen Magnetisierungs-messungen an $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen, bei denen diese Richtung als magnetisch leichte Achse mit einer Sättigungsmagnetisierung von $9.85\ \mu_{\text{B}}/\text{Ho}^{3+}$ -Ion ermittelt wurde [101, 102]. Für das antiferromagnetisch geordnete Ho^{3+} -Moment in der τ_1 -Struktur wurden in Neutronendiffraktionsexperimenten an polykristallinen Proben Werte von $8.7\ \mu_{\text{B}}/\text{Ho}^{3+}$ -Ion [103] bis $8.9\ \mu_{\text{B}}/\text{Ho}^{3+}$ -Ion [104] sowie an Einkristallen Werte von $8.7\ \mu_{\text{B}}/\text{Ho}^{3+}$ -Ion [105] bis $10.5\ \mu_{\text{B}}/\text{Ho}^{3+}$ -Ion [79] bestimmt, wobei der letzte Wert mit einem Fehler von $\pm 1\ \mu_{\text{B}}/\text{Ho}^{3+}$ -Ion angegeben wird. Die

unter dem theoretisch erwarteten Wert von $10.6 \mu_B/\text{Ho}^{3+}$ -Ion in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [106] liegenden Werte werden mit einem starken Einfluß der Kristallfelder begründet [105].

Neben dieser kommensurablen antiferromagnetischen Struktur existieren zwei antiferromagnetische Strukturen mit den inkommensurablen Propagationsvektoren $\tau_2 = (0\ 0\ 0.915)$ und $\tau_3 = (0.585\ 0\ 0)$ [79], die nachfolgend als τ_2 - bzw. τ_3 -Struktur bezeichnet werden. In Abb. 7b) ist die τ_2 -Struktur veranschaulicht. Die Ho^{3+} -Momente ordnen ferromagnetisch in den **ab**-Ebenen. Im Gegensatz zur τ_1 -Struktur bildet sich in **c**-Richtung eine spiralförmige Stapelfolge mit einem Rotationswinkel von ungefähr 165° zwischen den Ho^{3+} -Momenten benachbarter **ab**-Ebenen aus [79]. J. P. HILL und Mitarbeiter [107] kamen mittels hochauflösender Synchrotronstrahlungsexperimente zu dem bis jetzt von keiner anderen Gruppe bestätigten Ergebnis, daß zwei **c**-Achsen-modulierte inkommensurable antiferromagnetische Strukturen mit leicht unterschiedlichen Propagationsvektoren von $(0\ 0\ 0.906)$ und $(0\ 0\ 0.919)$ koexistieren.

Auf Grund der schwachen Ausprägung der τ_3 -Struktur und ihrer Koexistenz mit mindestens einer **c**-Achsen-modulierten Struktur [78] konnten bis jetzt nur wenige Details dieser antiferromagnetischen Struktur aufgeklärt werden. Bei ^{57}Fe -MÖSSBAUER-Untersuchungen von $\text{Ho}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben wurde ein Hyperfein-Feld von bis zu 0.3 T in **c**-Richtung am ^{57}Fe -Platz gefunden, das mit aus der **ab**-Ebene herausgeklappten Ho^{3+} -Momenten und dem resultierenden Molekularfeld erklärt wird [108]. Dies ist in Übereinstimmung mit den von J. P. HILL und Mitarbeitern [107] durchgeführten Experimenten, bei denen die Reflexauswahlregeln für die Beugung von Neutronen bzw. Synchrotronstrahlung fordern, daß eine entsprechend dem Propagationsvektor τ_3 modulierte Ho^{3+} -Momentkomponente senkrecht zur **a**-Achse bzw. in der **ac**-Ebene liegt. Mit diesen Vorgaben wurde der in Abb. 7c) dargestellte Strukturvorschlag für eine antiferromagnetische Multi- τ -Struktur als τ_3 -Struktur entwickelt. Von der in Abb. 7a) veranschaulichten τ_1 -Struktur ausgehend sind die Ho^{3+} -Momente derart aus der **ab**-Ebene herausgekippt, daß die Größe der Momentkomponenten in **c**-Richtung entsprechend dem Propagationsvektor $\tau_3 = (0.585\ 0\ 0)$ moduliert sind.

Die typische Temperaturabhängigkeit der drei antiferromagnetischen Strukturen ist in Abb. 8a) für eine polykristalline $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe wiedergegeben. Bei tiefen Temperaturen existiert ausschließlich die kommensurable **c**-Achsen-modulierte τ_1 -Struktur. Oberhalb von 5 K nimmt mit steigender Temperatur die Intensität der zugehörigen Beugungsreflexe stark ab. Gleichzeitig kommt es zur Ausprägung der inkommensurablen **c**-Achsen-modulierten τ_2 -Struktur sowie der inkommensurablen **a**-Achsen-modulierten τ_3 -Struktur. Steigt die Temperatur weiter an, nehmen

die Intensitäten der Beugungsreflexe aller drei antiferromagnetischen Strukturen bis zu einer Temperatur von 6.5 K stark ab. Oberhalb von 8 K kann keine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung mehr nachgewiesen werden.

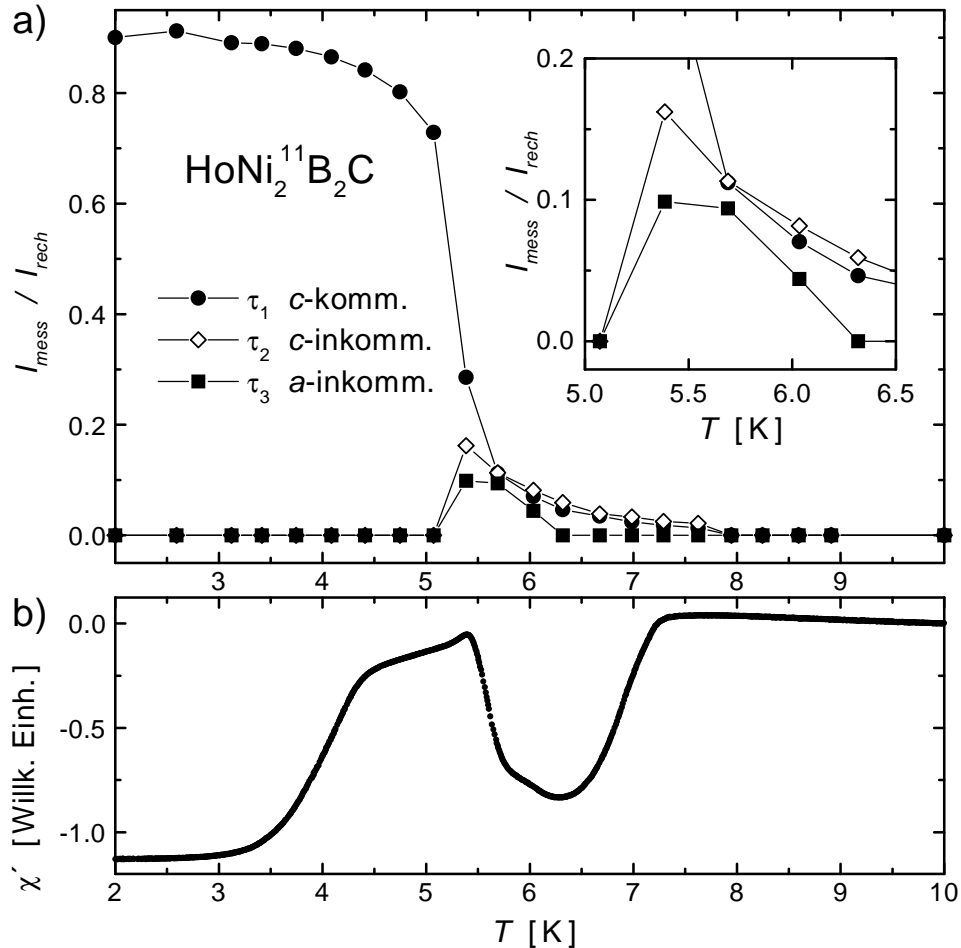


Abb. 8: a) Reflexintensitäten I_{mess} der drei magnetischen Strukturen von $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ normiert auf berechnete Intensitäten I_{rech} für vollständig magnetisch geordnete Phasen mit $10 \mu_{\text{B}}$ für Ho^{+3} sowie b) Realteil χ' der magnetischen Wechselfeld-Suszeptibilität als Funktion der Temperatur T . Die eigenen Ergebnisse sind in Einklang mit denen von J. LYNN und Mitarbeitern [96].

Für dieselbe Probe ist in Abb. 8b) die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität dargestellt. Als Besonderheit der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ist das sogenannte REENTRANT-Verhalten zu erkennen [36, 109]: Unterhalb von 7.5 K tritt zunächst Supraleitung auf, bis es in einem engen Temperaturbereich um 5 K zum Zusammenbruch der Supraleitung kommt. Bei weiterer Temperaturabnahme wird die Probe wieder supraleitend.

Die Ausbildung der beiden inkommensurablen antiferromagnetischen Strukturen, insbesondere der τ_3 -Struktur, scheint stark probenabhängig zu sein [110, 111], was sich nicht zuletzt in der anfänglichen Diskussion über deren prinzipielle Existenz in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen äußert [112, 113]. Diese starke Probenabhängigkeit wurde auch in systematischen Untersuchungen der supraleitenden und magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Stöchiometrievvariationen [114, 115, 116] als auch in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen [117, 118] beobachtet.

Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, daß die in Abb. 8 erkennbare Korrelation zwischen dem REENTRANT-Verhalten der Supraleitung und der Existenz der beiden inkommensurablen antiferromagnetischen Strukturen verschieden interpretiert wird: Sowohl die inkommensurable c -Achsen-modulierte τ_2 -Struktur [110, 113], die inkommensurable a -Achsen-modulierte τ_3 -Struktur [119], beide inkommensurablen antiferromagnetischen Strukturen zusammen [120-122] als auch ausschließlich andere Effekte [123, 124] werden für das REENTRANT-Verhalten der Supraleitung verantwortlich gemacht. Diesem Problemfeld sind eigene Experimente gewidmet, die in späteren Kapiteln der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden.

3.3 Eigenschaften von $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$

$\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ hat in der Gruppe der $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen eine Sonderstellung, da die Supraleitung bei einer Temperatur $T_c = 6.2$ K einsetzt, die kleiner ist als die antiferromagnetische Ordnungstemperatur $T_N = 10.3$ K [37]. Es sind allgemein nur wenige Verbindungen bekannt, in denen sich die Supraleitung erst im magnetisch geordneten Zustand ausbildet [125]. Die Verbindung $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bietet weiterhin den Vorteil, daß beide Ordnungstemperaturen in der gleichen Größenordnung liegen und experimentell sehr gut zugänglich sind. Das effektive paramagnetische Moment der Dy^{3+} -Ionen in $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde aus Suszeptibilitätsmessungen zu $9.85 \mu_B$ bestimmt [37] und liegt somit nur geringfügig unter dem theoretischen Wert von $10.63 \mu_B$ für das freie Dy^{3+} -Ion. Mittels Neutronendiffraktion an polykristallinen [96] und einkristallinen [126] Proben wurde die antiferromagnetische Struktur bestimmt. Sie entspricht der magnetischen Ordnung von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei tiefen Temperaturen und ist im vorhergehenden Abschnitt als kommensurable c -Achsen-modulierte τ_1 -Struktur beschrieben. Da der magnetische Grundzustand von $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gleich ist, eignet sich ein Vergleich beider Substanzen nicht nur dazu, Informationen über die magnetischen Wechselwirkungen zu

gewinnen, sondern auch zur Untersuchung des Wechselspieles zwischen Supraleitung und Magnetismus, da in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ das Verhältnis $T_c > T_N$ im Gegensatz zu $T_c < T_N$ für $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist.

Die Verbindung $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ zeigt ebenfalls Koexistenz von Supraleitung und antiferromagnetischer Ordnung mit Übergangstemperaturen von $T_c = 10.5 \text{ K}$ und $T_N = 6.0 \text{ K}$ [127]. Die in Abb. 9a) veranschaulichte antiferromagnetische Struktur läßt sich als transversal amplitudenmodulierte magnetische Ordnung mit einem inkommensurablen Propagationsvektor $(0.553 \ 0 \ 0)$ beschreiben [128]. Die magnetischen Momente der Er^{3+} -Ionen sind in b -Richtung orientiert. Ihre Amplituden weisen innerhalb der bc -Ebenen gleiche Werte auf und variieren entsprechend dem Propagationsvektor entlang der a -Richtung.

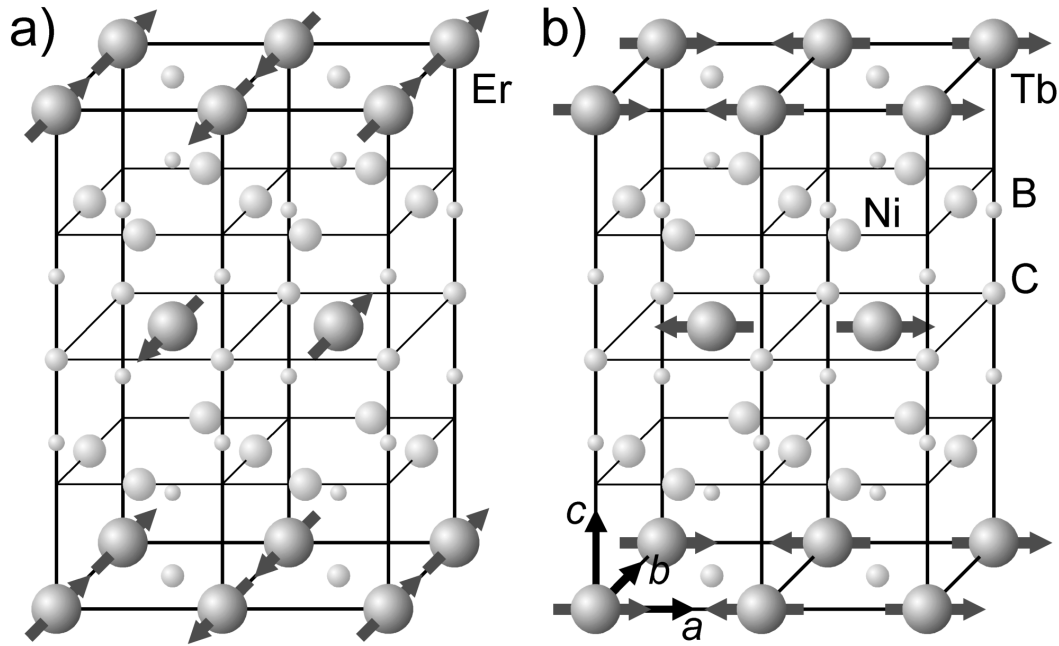


Abb. 9: Kristallstruktur [56] und antiferromagnetische Strukturen von a) $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [128] und b) $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [131]. Die Pfeile symbolisieren die Richtung der Er^{3+} - bzw. Tb^{3+} -Momente.

Bei tiefen Temperaturen wird ein SQUARING-UP-Verhalten beobachtet [98]. Dies bedeutet, daß die Momentamplituden nicht mehr sinusmoduliert sind, sondern daß jedes Er^{3+} -Ion das volle magnetische Moment trägt. Dieses wird in Neutronenbeugungsuntersuchungen einer Pulverprobe zu $7.8 \mu_B$ bestimmt [98]. Im paramagnetischen Zustand ist das mittels Magnetisierungsmessungen an Einkristallen ermittelte Er^{3+} -Moment mit $9.4 \mu_B$ deutlich größer [127]. Der theoretisch erwartete Wert für freie Er^{3+} -Ionen ist $9.59 \mu_B$.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verbindungen wird in $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ oberhalb einer Temperatur von 7 mK ausschließlich normalleitendes Verhalten gefunden [129]. Die magnetischen Momente der Tb^{3+} -Ionen ordnen unterhalb $T_N = 14.9$ K antiferromagnetisch und erzeugen in Magnetisierungsmessungen für Temperaturen unter 8 K schwache ferromagnetische Signale [130]. Die in Abb. 9b) dargestellte antiferromagnetische Ordnung wird analog zu $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit einem inkommensurablen Propagationsvektor in \mathbf{a} -Richtung beschrieben, der jedoch von (0.551 0 0) bei 15 K bis (0.545 0 0) bei 2.3 K variiert [131]. Die Tb^{3+} -Momente sind entlang der \mathbf{a} -Achse orientiert. Die Momentamplituden sind entsprechend dem Propagationsvektor in \mathbf{a} -Richtung, d. h. longitudinal, moduliert und innerhalb einer \mathbf{bc} -Ebene konstant. Bei tiefen Temperaturen wird mittels Neutronendiffraktion an polykristallinen Proben ein SQUARING-UP-Verhalten mit einem geordneten magnetischen Moment von $7.78 \mu_B$ an jedem Tb^{3+} -Platz nachgewiesen [96]. Der aus Magnetisierungsmessungen an Einkristallen im paramagnetischen Zustand bestimmte Wert ist mit $9.8 \mu_B$ analog zum Ergebnis für $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wiederum deutlich höher und nahe am theoretischen Wert von $9.72 \mu_B$ für freie Tb^{3+} -Ionen [130]. Mit $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ stehen zwei Verbindungen zur Verfügung, die eine antiferromagnetische Ordnung mit einem inkommensurablen Propagationsvektor in \mathbf{a} -Richtung besitzen, wobei in $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ die magnetischen Momente senkrecht und in $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ parallel zum Propagationsvektor orientiert sind. Sie sind somit bestens geeignet, um in vergleichenden Untersuchungen zu $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wichtige Hinweise für die in dieser Substanz existierende \mathbf{a} -Achsenmodulierte τ_3 -Struktur und die zugrunde liegenden Wechselwirkungen zu geben.

4 Stöchiometrievariation in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen

$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen kristallisieren in einem Homogenitätsbereich [114]. Variationen der chemischen Zusammensetzung innerhalb dieses Homogenitätsbereiches führen zu drastischen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften [115]. Diese starke Stöchiometrieabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften wurde auch für $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit anderen R^{3+} -Ionen beobachtet. So wurde für unmagnetische Y-Ni-B-C-Proben, in denen die $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase gezielt an den verschiedenen Grenzen des Homogenitätsbereiches hergestellt wurde, ein Bereich der supraleitenden Übergangstemperatur von 10.4 K bis 15.2 K nachgewiesen [116]. Dies bedeutet, daß ein Vergleich verschiedener Proben nur innerhalb von Serien mit gleichen Herstellungsbedingungen möglich ist.

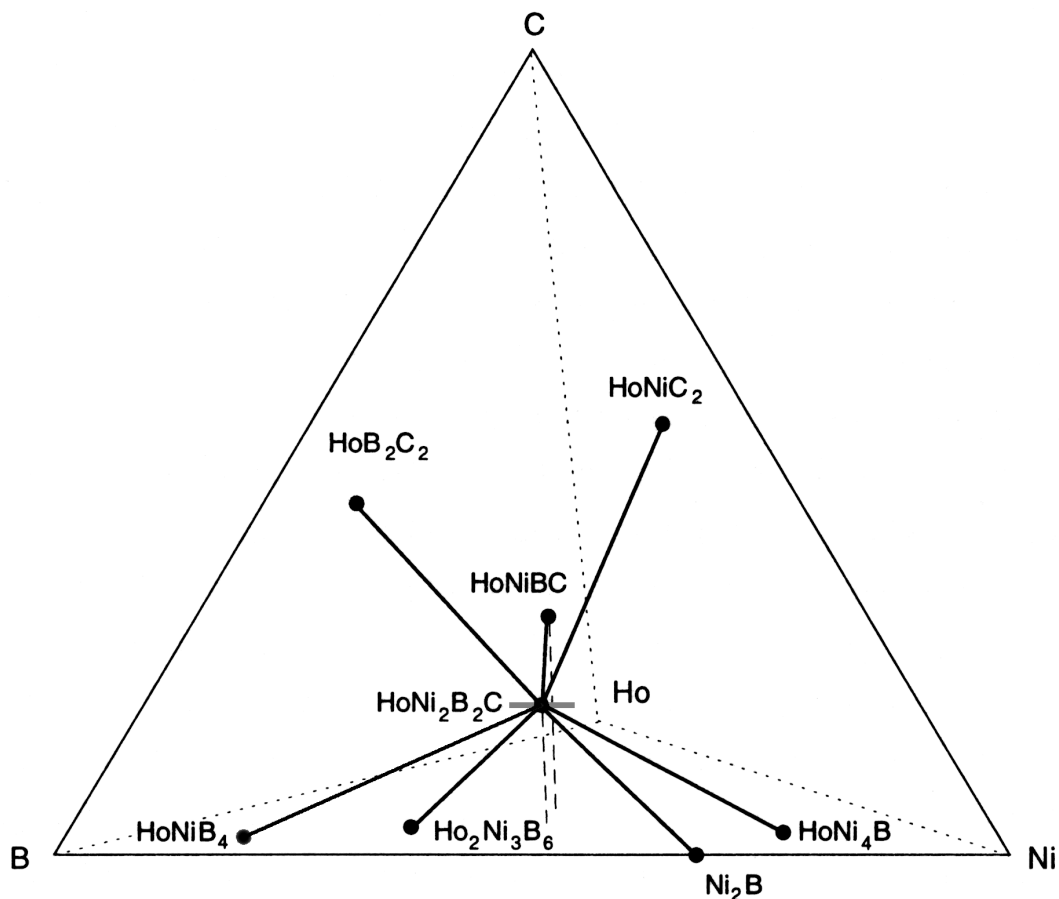


Abb. 10: Konstitutionstetraeder des Systems Ho-Ni-B-C bei 1100 °C mit den mit $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im thermodynamischen Gleichgewicht liegenden Phasen (nach [132]). Es sind nur die Zweiphasenbereiche zwischen $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und den Nachbarphasen dargestellt. Der waagerechte graue Balken symbolisiert den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Schnitt.

In Abb. 10 ist das Konstitutionstetraeder des Systems Ho-Ni-B-C mit den mit $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im thermodynamischen Gleichgewicht liegenden Phasen dargestellt [132]. Im Folgenden wird die Modifizierung der supraleitenden und magnetischen Eigenschaften durch eine $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Stöchiometrievariation untersucht.

4.1 Herstellung polykristalliner $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben

Die in diesem Kapitel untersuchten polykristallinen $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben ($-0.3 \leq y \leq 0.3$) wurden von A. DERTINGER, Universität Bayreuth, hergestellt und charakterisiert. Sämtliche Proben wurden einzeln im Lichtbogenofen unter Argon-Atmosphäre erschmolzen. Von dem in [114] und [115] beschriebenen Verfahren, bei dem zunächst zwei Vorproben mit einer Zusammensetzung entsprechend den äußeren Punkten des angestrebten Stöchiometriebereiches und danach durch Mischen von Teilen dieser beiden Vorproben die verschiedenen Proben der Serie hergestellt werden, wurde abgewichen, da für die Neutronenbeugungsexperimente Proben mit einer Masse von mindestens 2 g benötigt werden, die mit dem ursprünglichen Verfahren nicht herzustellen sind. Die Elemente Ho (Reinheit 99.9 %), Ni (99.9 %), ^{11}B (99.7 %) und C (99.5 %) wurden gemäß ihrer stöchiometrischen Anteile unter Zugabe von 10 % C-Überschuß zum Ausgleich von Verlusten beim Aufschmelzen eingewogen. Das ^{11}B -Isotop wurde auf Grund seiner geringen Neutronenabsorption eingesetzt. Während des mehrstufigen Schmelzprozesses wurden zunächst Ni mit ^{11}B verschmolzen, danach Ho zugegeben und als letztes C zulegiert. Zur Homogenisierung der Proben wurden bei jeder Stufe die Proben 5 Mal gewendet und erneut aufgeschmolzen. Es schloß sich eine Wärmebehandlung der Proben für ca. 2 Wochen bei 1100 °C an. Dazu wurden die Proben in Tantal-Folie eingewickelt und in Quarz-Ampullen unter Argon-Atmosphäre bei einem Druck von 0.3 bar eingeschmolzen. Um einen definierten Gleichgewichtszustand einzufrieren, wurden die Ampullen nach erfolgter Wärmebehandlung in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die anschließende Überprüfung der Probenqualität erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie an einem Pulverdiffraktometer SEIFERT XRD 3000P.

Auf Grund der peritektischen Phasenbildung kann die tatsächliche Stöchiometrie der $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Phase von der nominellen Gesamtzusammensetzung der Probe abweichen. Ursachen hierfür können das Abdampfen einzelner Elemente beim Aufschmelzen, die Bildung von Nebenphasen auf Grund des Verlassens des Homogenitätsbereiches der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase

sowie Inhomogenitäten innerhalb der Proben sein. Die weitere Modifizierung der magnetischen und supraleitenden Eigenschaften durch die verschiedenen Prozeßschritte, z. B. durch Gitterverspannungen auf Grund des Abschreckens, sollten bei allen Proben der Serie ähnlich sein, da sie in gleicher Weise hergestellt wurden. Ein Vergleich der Proben der Serie untereinander wird dadurch nicht behindert.

4.2 Supraleitende Eigenschaften von $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$

Die Bestimmung der supraleitenden Eigenschaften der polykristallinen $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben erfolgte durch A. DERTINGER, Universität Bayreuth, mittels Wechselfeld-Suszeptibilitätsmessungen bei einer Frequenz von 22.22 Hz und einer Wechselfeld-Amplitude von 0.1 mT. In Abb. 11 sind die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen an einer Serie von $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben in Abhängigkeit von der nominellen Konzentrationsabweichung y dargestellt. Trotz gleicher Einwaage der Elemente weisen Proben mit $y = 0$ unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf, deren Tendenz sich qualitativ mit den in geringen Mengen bestimmten Fremdphasen und den daraus ableitbaren Variationen in der Stöchiometrie korrelieren läßt. Im Folgenden werden durch die Symbolik " $y = 0-\delta$ ", " $y = 0$ " und " $y = 0+\epsilon$ " in dieser Abfolge Proben der nominellen Konzentrationsabweichung $y = 0$, jedoch mit vermutlich real steigendem ^{11}B -Gehalt in der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase bezeichnet.

Für Proben mit $y > 0$ wird reines supraleitendes Verhalten beobachtet. Dabei weist die Probe mit $y = 0.1$ die höchste supraleitende Übergangstemperatur auf. Die beiden Proben mit $y > 0.1$ besitzen Elementzusammensetzungen, die bereits außerhalb des Homogenitätsbereiches der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase liegen [115]. Die wahren Stöchiometrien der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phasen dieser Proben dürften durch ein Wandern auf der Homogenitätsbereichsgrenze von dem angestrebten $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Schnitt abweichen. Dies könnte die leichte Abnahme der supraleitenden Übergangstemperatur gegenüber der Probe mit $y = 0.1$ erklären.

Für Proben mit einer nominellen $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Stöchiometrie wird sowohl supraleitendes Verhalten mit einer sehr schwachen Andeutung des in Abschnitt 3.2 auf Seite 27 beschriebenen REENTRANT-Verhaltens für $y = 0+\epsilon$, stark ausgeprägtes REENTRANT-Verhalten der Supraleitung für $y = 0$ sowie nichtsupraleitendes Verhalten für $y = 0-\delta$ beobachtet. Für die Probe mit $y = 0-\delta$ kann die Absenkung des Realteils χ' der magnetischen Suszeptibilität für Temperaturen knapp unterhalb von 5 K der antiferromagnetischen Ordnung zugeschrieben werden.

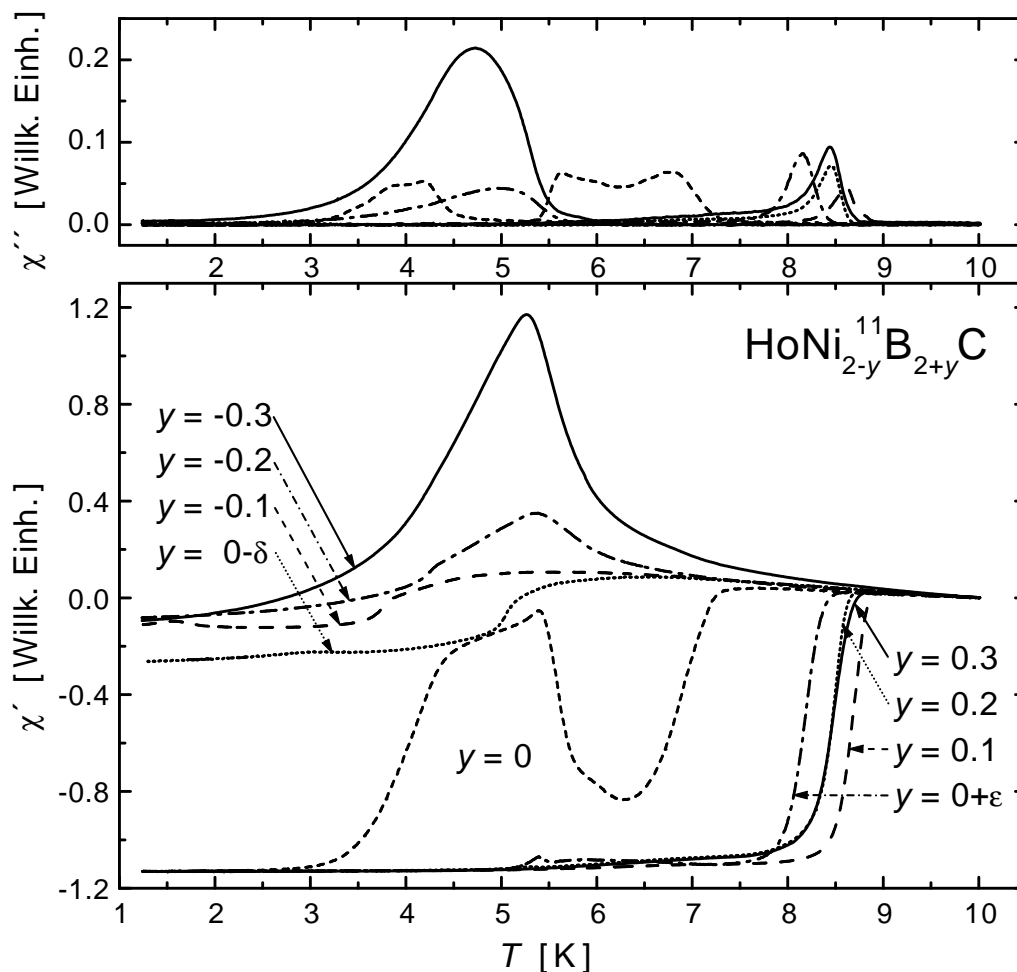


Abb. 11: Real- χ' und Imaginärteil χ'' der magnetischen Wechselfeld-Suszeptibilität als Funktion der Temperatur T und der nominellen Konzentrationsabweichung y in $\text{HoNi}_{2-y}^{11}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben. Durch " $y = 0-\delta$ " bzw. " $y = 0+\epsilon$ " sollen für die beiden Proben geringe Abweichungen von $y = 0$ angedeutet werden (siehe Text).

In Proben mit $y < 0$ kann bis zu Temperaturen von 1.5 K keine Supraleitung nachgewiesen werden. Für die Probe mit $y = -0.1$ ist bei einer Temperatur von 4 K der antiferromagnetische Übergang zu erkennen. Die Element-Zusammensetzungen der beiden Proben mit $y < -0.1$ liegen außerhalb des Homogenitätsbereiches der $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Phase [115]. Die starken positiven Signale im Real- χ' und Imaginärteil χ'' der magnetischen Suszeptibilität für diese Proben werden einer magnetischen Ordnung der bei diesen Proben auftretenden Fremdphase $\text{HoNi}_4^{11}\text{B}$ zugeschrieben. Eine genaue Untersuchung der magnetischen Ordnung von $\text{HoNi}_4^{11}\text{B}$ steht noch aus.

4.3 Magnetische Ordnung von $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$

Die Ausprägung der magnetischen Ordnung und deren Stöchiometrie- und Temperaturabhängigkeit wurde mittels elastischer Neutronenbeugung an $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Pulverproben mit einer Masse von jeweils 2 g untersucht. Die Experimente wurden am Multidetektordiffraktometer D1B, Institut LAUE LANGEVIN Grenoble, unter Nutzung von Neutronen mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.25$ nm und im Temperaturbereich von 1.5 K bis 15 K durchgeführt. Die Proben wurden zunächst auf 1.5 K abgekühlt und zwischen den jeweils 15 min. andauernden Aufnahmen der Diffraktogramme in Stufen von 0.25 K bzw. 0.35 K erwärmt. In den Diffraktogrammen der $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben mit nominellen Konzentrationsabweichungen y im Bereich von $-0.1 \leq y \leq 0.1$ sind nur Reflexe der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase zu finden. Für Proben mit nominellen Konzentrationsabweichungen y außerhalb des Homogenitätsbereiches konnten zusätzlich Reflexe von den in Abb. 10 auf Seite 31 aufgezeigten Nachbarphasen nachgewiesen werden.

In Abb. 12 sind Ausschnitte aus den Neutronendiffraktogrammen von $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben bei einer Temperatur von 5 K dargestellt. Während die Intensität des Reflexpaares der τ_2 -Struktur mit abnehmendem ^{11}B -Gehalt (abnehmendes y) absinkt, nimmt gleichzeitig die Intensität der Reflexe der τ_3 -Struktur stark zu. Dies spiegelt sich auch in den in Abb. 13 dargestellten temperaturabhängigen Verläufen der Reflexintensitäten der drei magnetischen Strukturen wider. Zur Bestimmung dieser Intensitätsverläufe werden zunächst für jede Probe die Diffraktogramme der niedrigsten sowie der höchsten Meßtemperatur analysiert, indem die gemessenen Intensitäten aller nuklearen und magnetischen Reflexe mit berechneten Werten verglichen werden. Dazu werden die im Abschnitt 2.1 auf Seite 3 aufgeführten Formeln und Programme sowie die im Abschnitt 3.2 auf Seite 25 erläuterten Strukturmodelle verwendet. Nach dieser Überprüfung der Strukturmodelle und der Intensitätsberechnung für alle Reflexe der beiden Diffraktogramme wird die Konsistenzprüfung in den restlichen Diffraktogrammen an jeweils mindestens vier Reflexen für die einzelnen magnetischen Strukturen sowie die Kristallstruktur durchgeführt. Im Anschluß daran werden sämtliche Diffraktogramme auf die Reflexintensitäten der Kristallstruktur normiert, die unabhängig vom Auftreten der antiferromagnetischen Ordnungen sind. Als Ergebnis sind die gemessenen Intensitäten I_{mess} der jeweils stärksten Reflexe der einzelnen magnetischen Strukturen normiert auf die berechneten Reflexintensitäten I_{rech} für vollständig magnetisch geordnete Phasen mit einem Ho^{3+} -Moment von $10 \mu_{\text{B}}$ in Abb. 13 dargestellt. Für das

so ermittelte Verhältnis I_{mess} / I_{rech} ergibt sich unter der Annahme von korrekten Strukturmodellen:

$$I_{mess} / I_{rech} = 1/V \int_V dV [\mu(\mathbf{r})/10\mu_B]^2 ,$$

wobei $\mu(\mathbf{r})$ das geordnete magnetische Moment je Ho³⁺-Ion im Volumenelement dV ist. Die Integration erfolgt über das Gesamtvolumen V der HoNi₂¹¹B₂C-Phase.

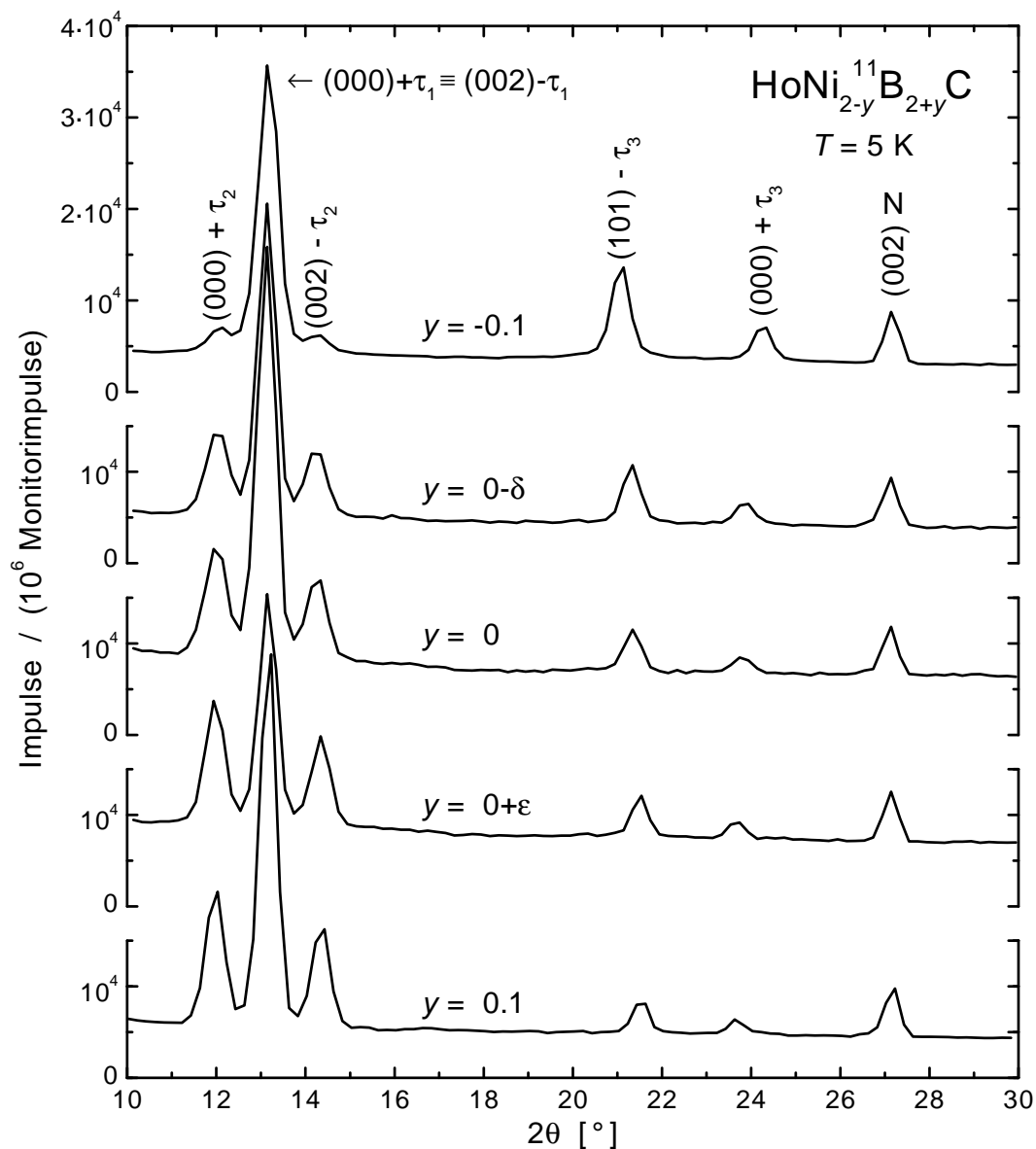


Abb. 12: Ausschnitt aus Neutronendiffraktogrammen von polykristallinem HoNi_{2-y}¹¹B_{2+y}C bei einer Temperatur von 5 K (Experiment D1B am ILL Grenoble, $\lambda = 0.25$ nm). Bei der Indizierung der Reflexe entsprechen τ_1 , τ_2 und τ_3 den Propagationsvektoren der kommensurablen c -Achsen-modulierten τ_1 -Struktur, der inkommensurablen c -Achsen-modulierten τ_2 -Struktur bzw. der inkommensurablen a -Achsen-modulierten τ_3 -Struktur. Mit N ist der nukleare (002)-Reflex markiert.

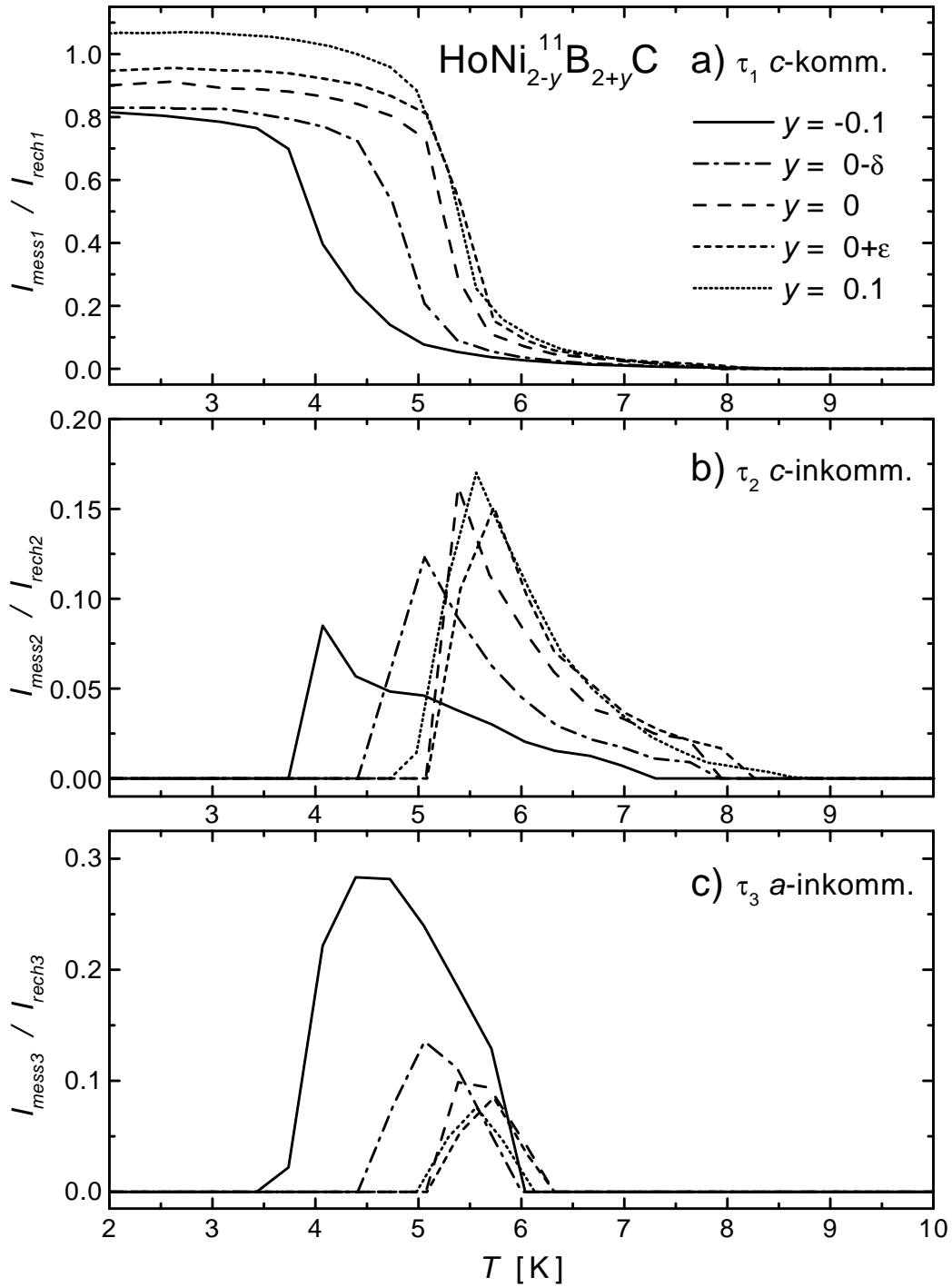


Abb. 13: Reflexintensitäten I_{mess} a) der kommensurablen c -Achsen-modulierten τ_1 -Struktur, b) der inkommensurablen c -Achsen-modulierten τ_2 -Struktur und c) der inkommensurablen a -Achsen-modulierten τ_3 -Struktur normiert auf berechnete Intensitäten I_{rech} für vollständig magnetisch geordnete Phasen mit $10 \mu_{\text{B}}$ für Ho^{3+} als Funktion der Temperatur T sowie der nominellen Konzentrationsabweichung y in $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben.

Das Verhältnis $I_{\text{mess}}/I_{\text{rech}}$ soll zunächst anhand von zwei Grenzfällen diskutiert werden: Unter der Annahme, daß das gesamte Probenvolumen einheitlich magnetisch ordnet, entspricht das Verhältnis $I_{\text{mess}}/I_{\text{rech}}$ dem Quadrat des auf $10 \mu_{\text{B}}$ normierten, geordneten Ho^{3+} -Momentes. Es gibt somit einen Wert für den Ordnungsgrad der magnetischen Struktur an. Wird im zweiten Grenzfall davon ausgegangen, daß verschiedene magnetische Strukturen in getrennten Volumenelementen existieren und daß die Ho^{3+} -Momente jeweils vollständig mit $10 \mu_{\text{B}}$ ordnen, kann das Verhältnis $I_{\text{mess}}/I_{\text{rech}}$ als Maß für den Volumenanteil der jeweiligen magnetischen Struktur interpretiert werden.

Im vorliegenden Fall bilden sich drei magnetische Ordnungen aus, von denen sich in einem Volumenelement die beiden c -Achsen-modulierten τ_1 - und τ_2 -Strukturen gegenseitig ausschließen, die a -Achsen-modulierte τ_3 -Struktur jedoch mit einer der beiden anderen magnetischen Ordnungen koexistieren kann. Des weiteren wird im Übergangsbereich zur magnetischen Ordnung das Verhältnis $I_{\text{mess}}/I_{\text{rech}}$ stark durch das nicht vollständig geordnete Ho^{3+} -Moment reduziert. Bei der Interpretation des Verhältnisses $I_{\text{mess}}/I_{\text{rech}}$ müssen demzufolge beide Einflüsse, Volumenanteil und Ordnungsgrad der jeweiligen magnetischen Struktur, berücksichtigt werden.

Für $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben mit nominellen Konzentrationsabweichungen y im Homogenitätsbereich der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase ist die kommensurable c -Achsen-modulierte τ_1 -Struktur die dominierende antiferromagnetische Struktur bei tiefen Temperaturen. Bei $T = 2 \text{ K}$ sind die Unterschiede der Intensitätsverhältnisse $I_{\text{mess}}/I_{\text{rech}}$ zwischen den Proben in der gleichen Größenordnung wie die Unsicherheit in ihrer Bestimmung, wobei insbesondere der systematische Fehler durch eine tendenziell falsche Normierung auf Grund einer potentiellen Abweichung des realen vom nominellen Ni-Gehalt und einer damit verbundenen falschen Berechnung von I_{rech} ins Gewicht fällt. Die Ordnungstemperatur der τ_1 -Struktur nimmt für $y \leq 0$ mit sinkendem ^{11}B -Gehalt ab. Dadurch verschiebt sich für die im Übergangsbereich der τ_1 -Struktur auftretende inkommensurable c -Achsen-modulierte τ_2 -Struktur der Existenzbereich. Parallel dazu nimmt der Ordnungsgrad der τ_2 -Struktur ab.

Die Ausprägung der inkommensurablen a -Achsen-modulierten τ_3 -Struktur ist für $y \geq 0$ nahezu unabhängig von y . Die untere Grenze des Temperaturbereiches, in dem die τ_3 -Struktur existiert, wird jedoch mit abnehmendem $y \leq 0$ zu niedrigeren Temperaturen verschoben, während die obere Grenze unverändert bei 6 K liegt. Parallel dazu nimmt die Ausprägung dieser magnetischen Struktur zu. Der im Maximum beobachtete Wert von 0.3 für das Verhältnis $I_{\text{mess}3}/I_{\text{rech}3}$

ist für eine a -Achsen-modulierte magnetische Struktur in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen der höchste Wert, der aus sämtlichen eigenen Untersuchungen als auch aus der Literatur bekannt ist. Neben der Ausprägung der verschiedenen magnetischen Ordnungen wurden aus den Reflexpositionen in den Neutronendiffraktogrammen das Verhältnis der tetragonalen Gitterparameter a/c sowie die ζ -Komponente im Propagationsvektor $\tau_2 = (00\zeta)$ sowie die ξ -Komponente im Propagationsvektor $\tau_3 = (\xi 00)$ bestimmt. In Abb. 14 sind die Ergebnisse für sämtliche untersuchten $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben in Abhängigkeit von der nominellen Konzentrationsabweichung y dargestellt.

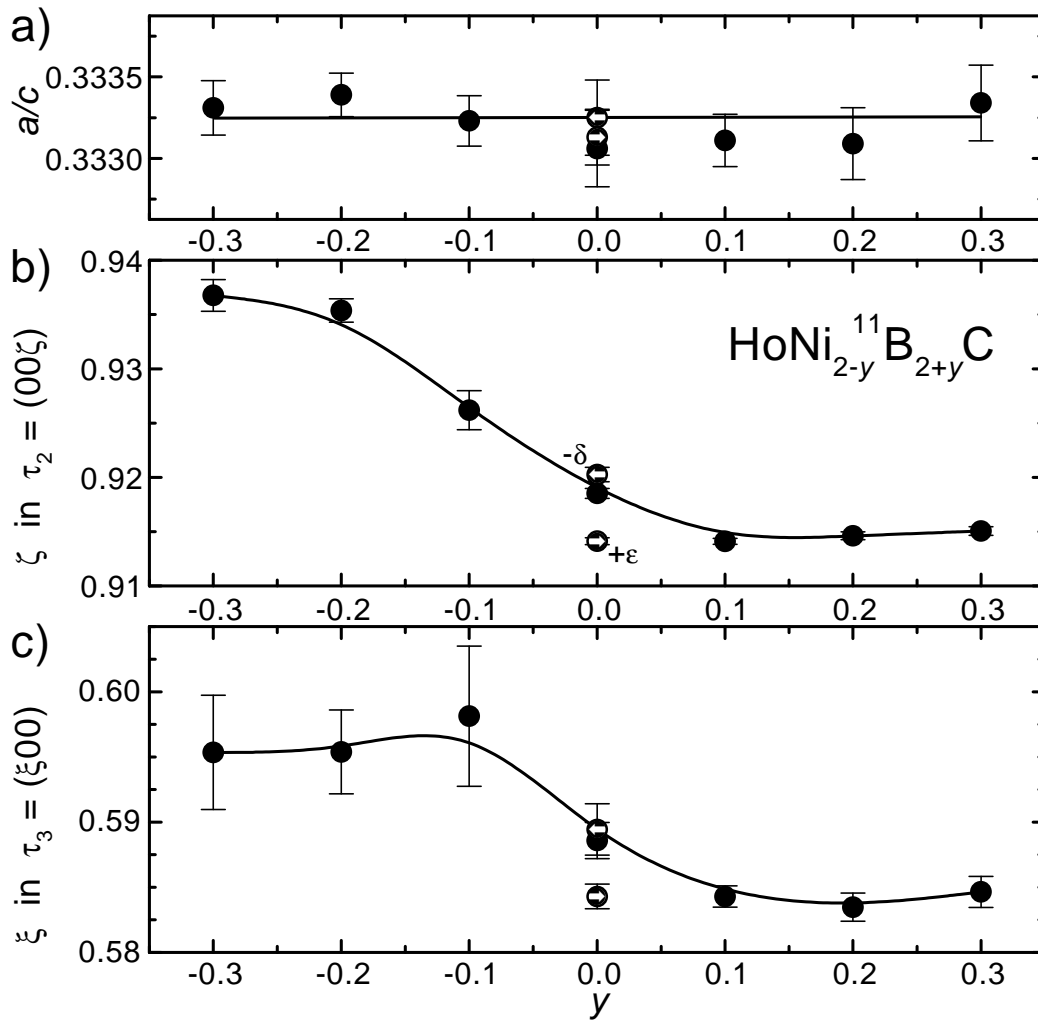


Abb. 14: a) Verhältnis der tetragonalen Gitterparameter a/c , b) ζ -Komponente im Propagationsvektor $\tau_2 = (00\zeta)$ sowie c) ξ -Komponente im Propagationsvektor $\tau_3 = (\xi 00)$ in Abhängigkeit von der Konzentrationsabweichung y in $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben. Mit \bullet und \circ werden die Meßpunkte für $y = 0-\delta$ bzw. $y = 0+\epsilon$ dargestellt.

Das Verhältnis der tetragonalen Achsen a/c ist für $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ein charakteristischer Geometrieparameter der Elementarzelle. Es weist gewöhnlich eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung der $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase auf. Für die verschiedenen $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben liegen die Schwankungen von a/c jedoch nur in der Größenordnung der Fehler. Dies bedeutet, daß durch die Stöchiometrievariation auf dem $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Schnitt die Geometrie der Elementarzelle und insbesondere der vom Verhältnis a/c stark abhängige (B-Ni-B)-Winkel nur unwesentlich modifiziert werden. Demzufolge müssen andere Effekte zu den im Abschnitt 4.2 erläuterten drastischen Veränderungen der supraleitenden Eigenschaften führen.

Im Gegensatz zum Verhältnis a/c werden die Propagationsvektoren der beiden inkommensurablen magnetischen Strukturen deutlich durch die Stöchiometrievariation auf dem $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Schnitt beeinflußt. Für nominelle Konzentrationsabweichungen $y \leq 0$ zeigen die beiden Propagationsvektoren eine Abhängigkeit von der ^{11}B -Einwaage. Mit sinkendem y nimmt die ζ -Komponente im Propagationsvektor $\tau_2 = (00\zeta)$ der inkommensurablen c -Achsen-modulierten τ_2 -Struktur zu. Dies bedeutet, daß sich τ_2 dem kommensurablen Propagationsvektor $\tau_1 = (001)$ annähert. Die ξ -Komponente im Propagationsvektor $\tau_3 = (\xi 00)$ der inkommensurablen a -Achsen-modulierten τ_3 -Struktur steigt ebenfalls an, erreicht aber bereits für $y = -0.1$ ihren maximalen Wert. Eine mögliche Ursache hierfür ist das Verlassen des Homogenitätsbereiches der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase und die damit verbundene Abweichung vom angestrebten $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Schnitt. Der Propagationsvektor τ_2 scheint auf diese Abweichung schwächer zu reagieren.

4.4 Wechselspiel von Supraleitung und Magnetismus in $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$

Für alle untersuchten $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben tritt die inkommensurable c -Achsen-modulierte τ_2 -Struktur im Übergangsbereich der kommensurablen c -Achsen-modulierten τ_1 -Struktur auf. Entsprechend den Darlegungen in Kap. 3.1 auf Seite 20 wird das Auftreten der inkommensurablen c -Achsen-modulierten τ_2 -Struktur auf Grund der *RKKY*-Wechselwirkung durch das Maximum in der verallgemeinerten Suszeptibilität an der Stelle $(0\ 0\ 0.9)$ bestimmt. Gewinnt mit sinkender Temperatur die Kristallfeldwechselwirkung an Bedeutung, die in c -Richtung eine antiparallele Ausrichtung benachbarter ferromagnetisch geordneter ab -Ebenen bevorzugt [99], kommt es zum Übergang in die kommensurable c -Achsen-modulierte τ_1 -Struktur, deren Propagationsvektor $\tau_1 = (0\ 0\ 1)$ nur geringfügig von $\tau_2 = (0\ 0\ 0.915)$ abweicht. Der Übergang von der inkommensurablen τ_2 -Struktur in die kommensurable τ_1 -Struktur wird deshalb in vielen

Arbeiten als LOCK-IN-Übergang betrachtet [99, 133]. Dieser LOCK-IN-Übergang findet in allen $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben in gleicher Art und Weise statt. Er kann demzufolge genausowenig wie die unterschiedliche Stapelfolge der ferromagnetisch geordneten **ab**-Ebenen vor und nach dem Übergang die starken Unterschiede in den supraleitenden Eigenschaften innerhalb der $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Probenserie hervorrufen.

Beiden **c**-Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen gemeinsam ist die ferromagnetische Ausrichtung der Ho^{3+} -Momente innerhalb der **ab**-Ebenen. A. AMICI und Mitarbeiter [133, 134] kommen in ihren theoretischen Arbeiten zu dem Schluß, daß in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen die Auswirkungen der beiden **c**-Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen auf die Supraleitung nahezu gleich sind. Bei der Gegenüberstellung der magnetischen und der supraleitenden Eigenschaften in Abb. 15 ist deshalb die Summe $I_{\text{mess1}}/I_{\text{rech1}} + I_{\text{mess2}}/I_{\text{rech2}}$ der normierten Reflexintensitäten der beiden **c**-Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen dargestellt, die ein Maß für den Grad der ferromagnetischen Ordnung der Ho^{3+} -Momente innerhalb der **ab**-Ebenen unabhängig von ihrer Stapelfolge in **c**-Richtung angibt.

Während durch die Stöchiometrievvariation innerhalb der $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Probenserie rein supraleitendes, REENTRANT-supraleitendes sowie normalleitendes Verhalten hervorgerufen wird, kommt es für die **c**-Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen nur zu vergleichsweise geringen Änderungen der Ordnungstemperatur. Der Temperaturbereich, in dem die inkommensurable **a**-Achsen-modulierte τ_3 -Struktur existiert, vergrößert sich mit abnehmendem ^{11}B -Gehalt an der unteren Grenze in gleichem Maße, wie sich die Ordnungstemperatur der **c**-Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen verringert. Dies führt dazu, daß sich die Ausprägung der τ_3 -Struktur drastisch verstärkt, so daß die Intensität zugehöriger Reflexe auf das Dreifache ansteigt. Es ist bemerkenswert, daß dies einhergeht mit dem Verschwinden der Supraleitung für ^{11}B -reduzierte Proben. Für die Unterdrückung der Supraleitung in diesen Proben kann die τ_3 -Struktur jedoch nicht allein verantwortlich sein, da $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben gewöhnlich auch bei Temperaturen supraleitend sind, die unterhalb und oberhalb des Temperaturbereiches liegen, in dem die τ_3 -Struktur nachgewiesen wird.

Für das Ausbleiben der Supraleitung bei Temperaturen oberhalb des Existenzbereiches der τ_3 -Struktur kann die starke Ausprägung dieser magnetischen Fernordnung jedoch indirekt einen Hinweis geben, denn bei den hier untersuchten Proben tritt wie im gesamten System von $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen folgendes interessante Phänomen auf: Die magnetische Ordnung setzt

nicht abrupt ein, wie es bei einem Phasenübergang zu erwarten wäre, sondern es kommt zu den in Abb. 15a) erkennbaren Ausläufern der Reflexintensitäten zu hohen Temperaturen. Zusätzlich weist der Untergrund in den Neutronendiffraktogrammen in einem 5 K bis 10 K breiten Temperaturbereich oberhalb der Übergangstemperatur der magnetischen Fernordnung Merkmale auf, die auf kurzreichweitige magnetische Ordnung mit einer Kohärenzlänge von wenigen Elementarzellen deuten. Eine mögliche Erklärung liefern H. TAKEYA und Mitarbeiter [135-137], die ihre Magnetisierungsmessungen an polykristallinen $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen dahingehend interpretieren, daß sich die magnetische Ordnung in zwei Stufen einstellt: Zunächst sollen sich bei Temperaturen unter 16.3 K die Dy^{3+} -Momente ferromagnetisch in den **ab**-Ebenen ausrichten, bevor sich dann unterhalb von 10.4 K die ferromagnetisch geordneten **ab**-Ebenen antiparallel in **c**-Richtung stapeln und die gleiche kommensurable **c**-Achsen-modulierte antiferromagnetische Struktur wie die τ_1 -Struktur im $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bilden. Eine kurzreichweitige Ordnung oberhalb der magnetischen Übergangstemperatur wird den Charakter derjenigen magnetischen Fernordnung besitzen, die sich als erste bei Temperaturerniedrigung herausbildet. Für ^{11}B -reiche $\text{HoNi}_{2-y}^{11}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben bedeutet das ein ähnliches Verhalten wie das von H. TAKEYA und Mitarbeitern für $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beschriebene. Für ^{11}B -arme $\text{HoNi}_{2-y}^{11}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben bildet sich neben den **c**-Achsen-modulierten Strukturen die **a**-Achsen-modulierte τ_3 -Struktur als erste magnetische Fernordnung bei Temperaturerniedrigung heraus. Die τ_3 -Struktur erzeugt, wie im Kap. 3.2 auf Seite 26 beschrieben, am Ni-Platz ein Molekularfeld von bis zu 0.3 T in **c**-Richtung, das die Supraleitung stark unterdrücken soll [108]. Dies könnte bedeuten, daß in ^{11}B -armen $\text{HoNi}_{2-y}^{11}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben im Temperaturbereich des vermeintlichen supraleitenden Übergangs sich bereits kurzreichweitige magnetische Ordnungen herausbilden, die die Supraleitung stark unterdrücken.

Durch die Stöchiometrievariation in den $\text{HoNi}_{2-y}^{11}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben werden neben der magnetischen Ordnung zahlreiche andere die Supraleitung beeinflussende mikroskopische und elektronische Eigenschaften modifiziert: Es sind eine Fehl- oder Nichtbesetzung der Ni- und ^{11}B -Plätze sowie eine Besetzung von Zwischengitterplätzen durch Ni bzw. ^{11}B möglich. Die elektronische Zustandsdichte, die Topologie der FERMI-Flächen und die Position der FERMI-Kante in bezug auf das mit der Supraleitung in Verbindung gebrachte Maximum in der elektronischen Zustandsdichte werden dadurch beeinflusst.

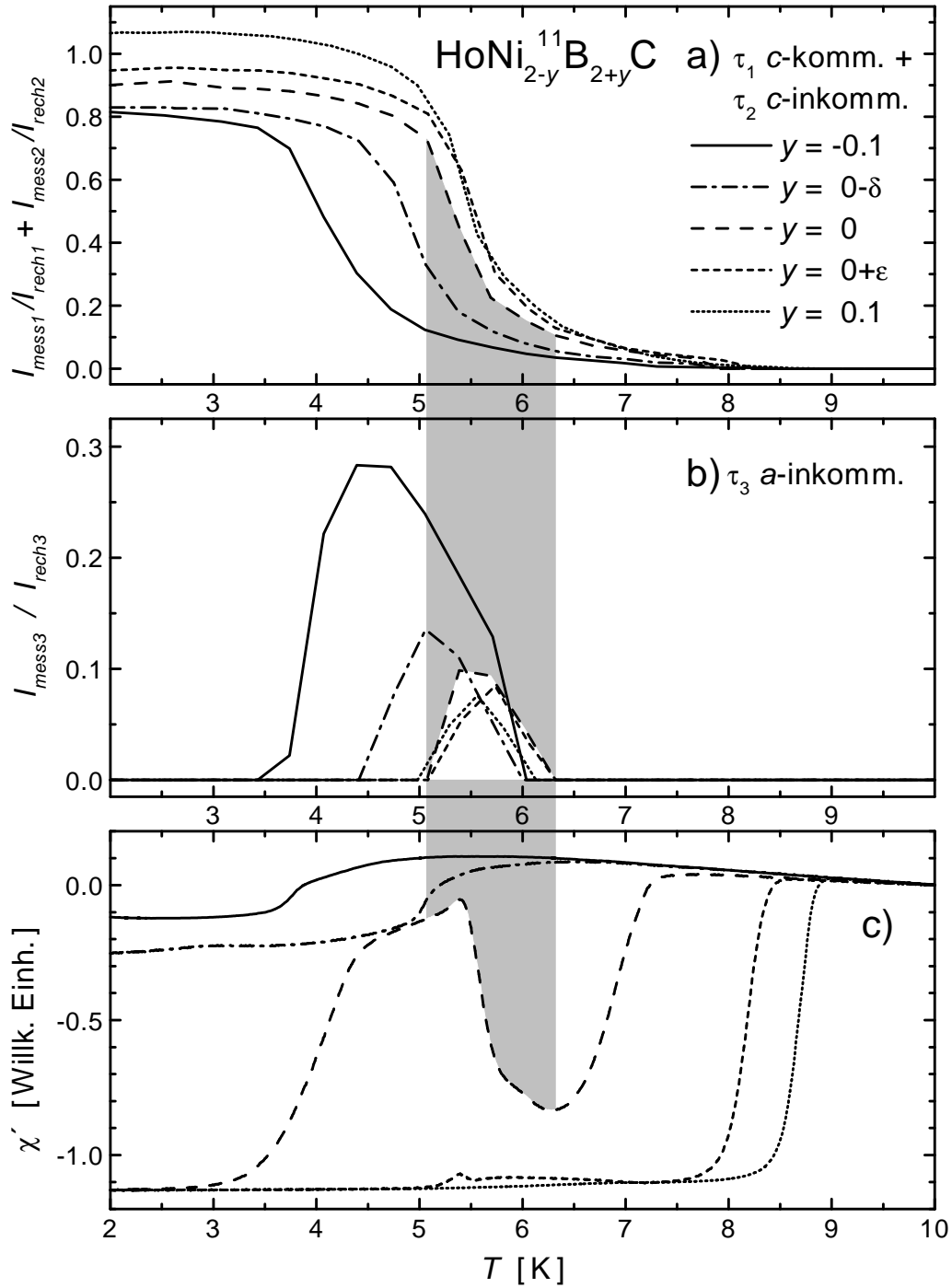


Abb. 15: a) Summe aus den normierten Reflexintensitäten $I_{\text{mess1}}/I_{\text{rech1}}$ und $I_{\text{mess2}}/I_{\text{rech2}}$ der beiden c -Achsen-modulierten τ_1 - und τ_2 -Strukturen, b) normierte Reflexintensität $I_{\text{mess3}}/I_{\text{rech3}}$ der a -Achsen-modulierten τ_3 -Struktur und c) Realteil χ' der Wechselfeld-Suszeptibilität als Funktion der Temperatur T und der nominellen Konzentrationsabweichung y in $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben. Die in willkürlichen Einheiten angegebene Suszeptibilität χ' ist auf den Wert $\chi'(10 \text{ K}) = 0$ normiert. Der Existenzbereich der τ_3 -Struktur für die Probe mit $y = 0$ ist grau gekennzeichnet.

Auswirkungen dieser Effekte auf die Supraleitung in $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wurden unter anderem von H. SZILLAT und Mitarbeitern [138, 139] untersucht. Sie weisen in $\text{YNi}_2\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben eine Abnahme der supraleitenden Übergangstemperatur für $y < -0.6$ nach und erklären diese Verschlechterung der Supraleitung mit Leerstellen am B-Platz. T. A. WAGNER und Mitarbeiter [118] beobachten in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben eine reversible Veränderung der supraleitenden Übergangstemperatur durch unterschiedliche Temperung der Proben und vermuten als Ursache eine Modifizierung des kristallographischen Fernordnungsgrades. Diese Annahme wird durch erste experimentelle Ergebnisse von A. D. HILLIER und Mitarbeitern [140] bestätigt, die in einer $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe eine Fehlbesetzung der B- und C-Plätze feststellen. Demzufolge wird in den untersuchten $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben die Stöchiometrievvariation sowohl über diese unmagnetischen Einflüsse auf die Supraleitung einwirken als auch durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten magnetischen Effekte.

Für die $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Probe mit $y = 0$ wird ein ausgeprägtes REENTRANT-Verhalten der Supraleitung beobachtet. In Abb. 15 ist für diese Probe der Temperaturbereich, in dem die inkommensurable \mathbf{a} -Achsen-modulierte τ_3 -Struktur existiert, grau hinterlegt. Wie für sämtliche untersuchten $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben deckt sich dieser Temperaturbereich mit dem Übergangsbereich der \mathbf{c} -Achsen-modulierten magnetischen Strukturen. Die Frage, ob und wie die Existenz der \mathbf{a} -Achsen-modulierten τ_3 -Struktur sowie der Übergang in die \mathbf{c} -Achsen-modulierten magnetischen Ordnungen das REENTRANT-Verhalten der Supraleitung bestimmen, kann anhand dieser einen Probe nicht geklärt werden. Die im nächsten Kapitel erläuterten Untersuchungen an $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit einer partiellen Substitution der magnetischen Ho^{3+} - durch unmagnetische R'^{3+} -Ionen sollen hierüber Aufschluß geben.

5 Seltenerd-Substitution in $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen

Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbid-Verbindungen können als $\text{R}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit einer partiellen Substitution der R^{3+} -Ionen durch R'^{3+} -Ionen mit $\text{R}, \text{R}' = \text{Seltene Erde}, \text{Sc}, \text{Y}$ oder La auf Grund der nahezu gleichen chemischen Eigenschaften dieser Elementgruppe hergestellt werden. Bei der Untersuchung von $\text{R}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probenserien können die supraleitenden und magnetischen Eigenschaften der $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen unterschiedlich stark modifiziert werden. Damit steht ein Werkzeug zur Aufklärung des teilweise recht komplexen Verhaltens der einzelnen $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen zur Verfügung.

Um ein besseres Verständnis der Korrelation zwischen der magnetischen Ordnung und den supraleitenden Eigenschaften in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen zu gewinnen, werden bei den in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen die magnetischen Ho^{3+} -Ionen partiell mit unmagnetischen Lu^{3+} -, Y^{3+} - und La^{3+} -Ionen als auch mit magnetischen Dy^{3+} -Ionen substituiert. Insbesondere die Modifizierung der Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften durch die Substitution wird zur Trennung der Einflüsse der verschiedenen magnetischen Ordnungen auf die Supraleitung herangezogen.

5.1 Herstellung polykristalliner $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben ($\text{R}' = \text{Lu}, \text{Y}, \text{La}$)

Die in dieser Arbeit untersuchten Serien polykristalliner $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben wurden von J. FREUDENBERGER und Dr. A. HANDSTEIN, IFW Dresden, hergestellt und charakterisiert. Zunächst werden die Elemente Ho und R' (Reinheit 99.9 %), Ni (99.99 %), ^{11}B (99.5 %) sowie C (99.5 %) entsprechend ihrer stöchiometrischen Anteile abgewogen, wobei bis zu 10 % ^{11}B und 2 % C zugegeben werden, um Verluste durch das Verdampfen der Elemente oder von B- bzw. C-Verbindungen auszugleichen. Nach dem Pressen von Tabletten ist das weitere Vorgehen ähnlich dem in Abschnitt 4.1 auf Seite 32 erläuterten. Die Proben mit einer Masse von typisch 5 g werden im Lichtbogenofen unter Argon-Atmosphäre bis zu fünfmal erschmolzen und zwischen den einzelnen Schmelzvorgängen gewendet. Es schließt sich eine Wärmebehandlung der in Tantal-Folie eingewickelten und in Quarz-Ampullen unter 0.2 bar Argon eingeschmolzenen Proben für ca. 10 Tage bei 1200 °C zur Homogenisierung und Verbesserung der Phasenreinheit an.

$\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probenserien mit $R' = \text{Lu}$ und Y können auf diese Weise phasenrein hergestellt werden. In Abb. 16 sind die aus Röntgendiffraktogrammen bei Raumtemperatur ermittelten Gitterkonstanten für $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben in Abhängigkeit von der Konzentration x dargestellt. Der lineare Verlauf für beide Kurven kennzeichnet die vollständige Mischbarkeit der Ho^{3+} - und Lu^{3+} -Ionen innerhalb der Probenserie.

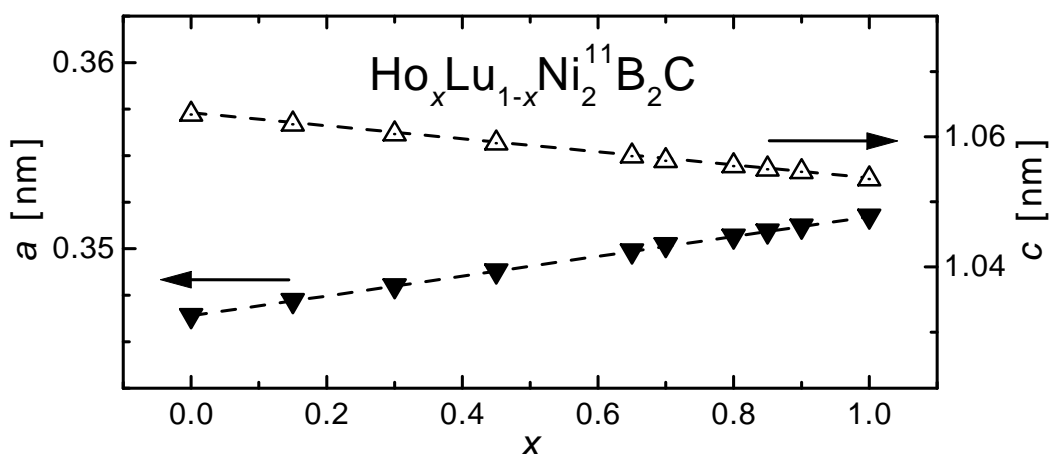


Abb. 16: Tetragonale Gitterkonstanten a und c erschmolzener $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration x . Die Fehler sind in der Größenordnung der Symbolhöhe.

$\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit mittleren nominellen Ho-Konzentrationen x lassen sich mittels dieses Verfahrens nicht einphasig herstellen. Im Röntgendiffraktogramm sind für die beiden im Lichtbogenofen erschmolzenen Proben mit $x = 0.4$ und 0.6 im oberen Teil von Abb. 17 für den (112)-Reflex Abweichungen von der normalen Reflexform zu erkennen. Dies kann durch die Existenz von jeweils zwei $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Phasen mit unterschiedlicher Ho-Konzentration hervorgerufen werden und deutet auf eine Mischungslücke in diesem Konzentrationsbereich hin. Ursache hierfür können die gegenüber den anderen beiden Probenserien deutlich größeren Differenzen zwischen den Radien der Ho^{3+} - und La^{3+} -Ionen als auch zwischen den peritektischen Übergangstemperaturen der reinen $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{LaNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen sein [141].

Über die in Abb. 18 veranschaulichte Analyse der Gitterkonstanten für die einzelnen $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Phasen kann die Mischungslücke auf den Ho-Konzentrationsbereich $0.37 \leq x \leq 0.7$ abgeschätzt werden. Gegenüber den Verläufen für $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben in Abb. 16 ist auch der deutlich größere Anstieg der beiden Kurven auf Grund der größeren Differenz der Ionenradien zu erkennen.

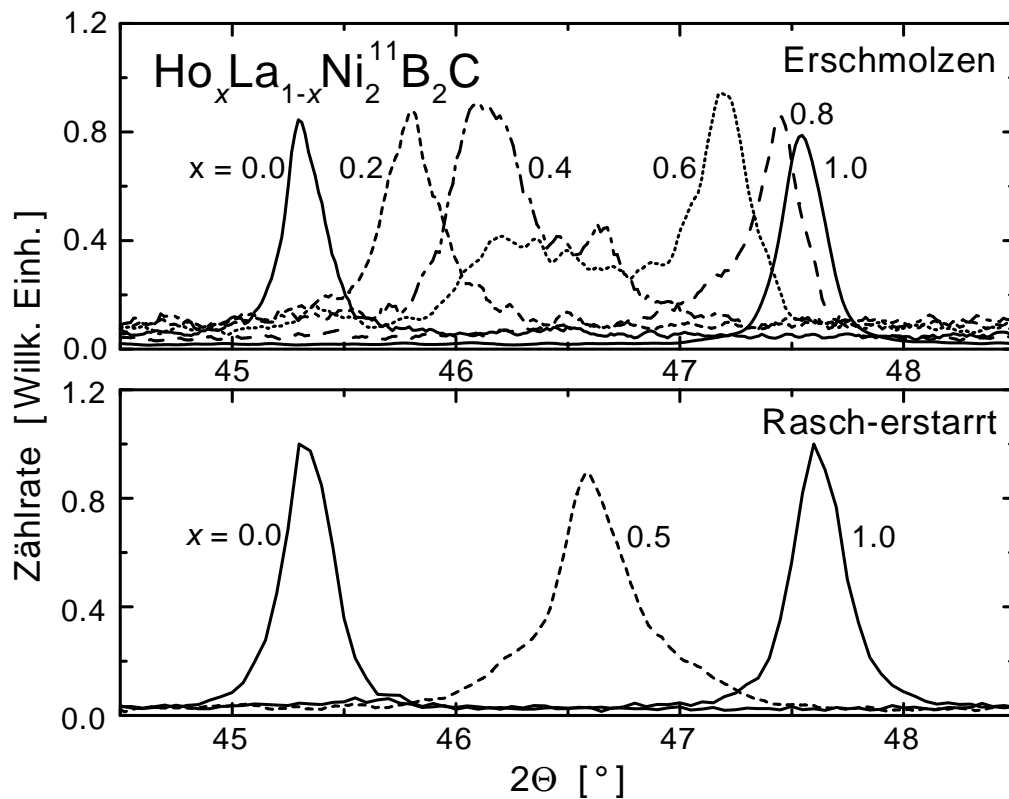


Abb. 17: Ausschnitt aus Röntgendiffraktogrammen von erschmolzenen und rasch-erstarrten $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben in der Umgebung des (112)-Reflexes (CoK_α -Strahlung).

Die Mischungslücke bei der Herstellung von $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen kann überwunden werden, indem die Schmelze möglichst schnell abgekühlt wird. Zur Realisierung der notwendigen hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten wurde die Schmelz-Spinn-Technik angewandt. Hierbei wird die Probe in einer Quarz-Düse mittels eines elektrischen Hochfrequenzfeldes erhitzt und durch Überdruck auf eine gekühlte und schnell rotierende Kupfer-Walze herausgepreßt. In den erzeugten Flocken wird durch die Rasch-Erstarrung die Phasenseparation verhindert und die $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Phase mit einer einheitlichen Ho-Konzentration gebildet. In den Röntgendiffraktogrammen der rasch-erstarrten Proben werden nur Reflexe der $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Phase nachgewiesen. Die Reflexe sind, wie in Abb. 17 zu sehen, insbesondere in den Ausläufern verbreitert. Dies kann sowohl durch einen großen Anteil von sehr kleinen Kristalliten als auch durch starke mechanische Verspannungen innerhalb der Kristallite verursacht werden. Beide Effekte sollten in rasch-erstarrten Proben eine Rolle spielen.

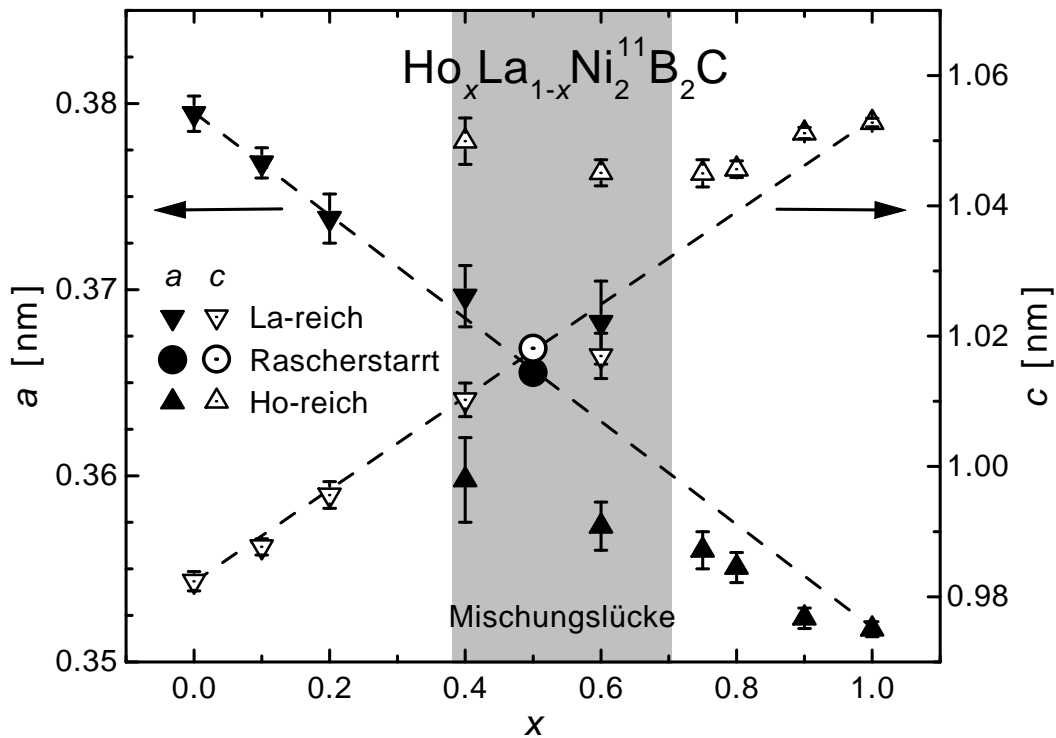


Abb. 18: Gitterkonstanten a und c erschmolzener $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit einer Mischungslücke im mittleren Konzentrationsbereich (ersichtlich an den jeweils zwei Gitterkonstantenpaaren für eine Probe mit einer nominellen Ho-Konzentration x), die durch Rasch-Erstarrung überwunden werden kann (siehe a und c der rasch-erstarrten Probe).

Die beispielhaft in Abb. 18 eingezeichneten Werte für die Gitterkonstanten der rasch-erstarrten Probe mit $x = 0.5$ liegen auf den jeweiligen Verbindungsgeraden der Werte für die $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{LaNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben. Somit sollte in rasch-erstarrten $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben die Ho-Konzentration der $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Phase nahe der nominellen Ho-Konzentration liegen.

5.2 Supraleitende Eigenschaften von $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

Die magnetisch ordnende $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung sowie die unmagnetischen $\text{LuNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ - und $\text{YNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen zeigen Supraleitung. Im Gegensatz dazu kann in den unmagnetischen $\text{LaNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben keine Supraleitung nachgewiesen werden [54]. Entsprechend ihrer Randphasen verhalten sich auch die $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probenserien, deren supraleitende Übergangstemperatur T_c als Funktion der Ho-Konzentration x in Abb. 19 qualitativ dargestellt ist.

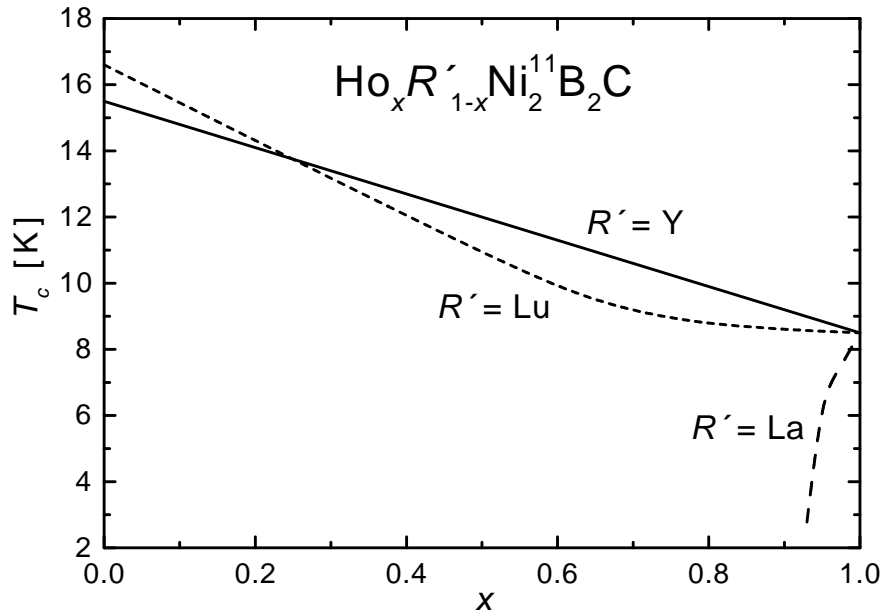


Abb. 19: Qualitative Abhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur T_c von der Art und Konzentration der unmagnetischen Verdünnung R' in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben.

Überraschenderweise ergibt sich in $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der supraleitenden Übergangstemperatur T_c und der Ho-Konzentration x [142, 143]. Dies verwundert, da in der unmagnetischen $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probenserie für mittlere Konzentrationen x eine Absenkung von T_c um bis zu 1.5 K gegenüber dem linearen Verlauf beobachtet wird [144]. Wie in Abschnitt 3.1 auf Seite 18 beschrieben, wird eine starke Überhöhung der elektronischen Zustandsdichte an der FERMI-Kante für die Supraleitung in $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen verantwortlich gemacht. Berechnungen der elektronischen Zustandsdichte für $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen zeigen, daß diese maximal 2 % vom linearen Verlauf zwischen den Werten der Randphasen abweicht [62, 145]. Die stärkere Absenkung der supraleitenden Übergangstemperatur wird auf Unordnungseffekte durch die gemischte Besetzung des R^{3+} -Platzes zurückgeführt. Die Unordnung am R^{3+} -Platz kann mittels der Varianz σ^2 der Radien r_R der R^{3+} -Ionen quantifiziert werden [146, 147]. Für $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen berechnet sich die Varianz nach $\sigma^2_{\text{Lu-Y}}(x) = x(1-x)(r_{\text{Lu}} - r_{\text{Y}})^2$. Mit $r_{\text{Lu}} = 0.0848$ nm und $r_{\text{Y}} = 0.0905$ nm [56] beträgt der maximale Wert $\sigma^2_{\text{Lu-Y}}(x=0.5) = 8.12 \cdot 10^{-6}$ nm². Für $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ergibt sich unter Verwendung von $r_{\text{Ho}} = 0.0894$ nm [56] das Maximum zu $\sigma^2_{\text{Ho-Y}}(x=0.5) = 0.30 \cdot 10^{-6}$ nm². Dies bedeutet, daß die Unordnungseffekte auf Grund der Unterschiede in den Radien der R^{3+} -Ionen für $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen deutlich

geringer sein sollten als für $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen. Dies spiegelt sich auch eindrucksvoll in den Meßergebnissen wider.

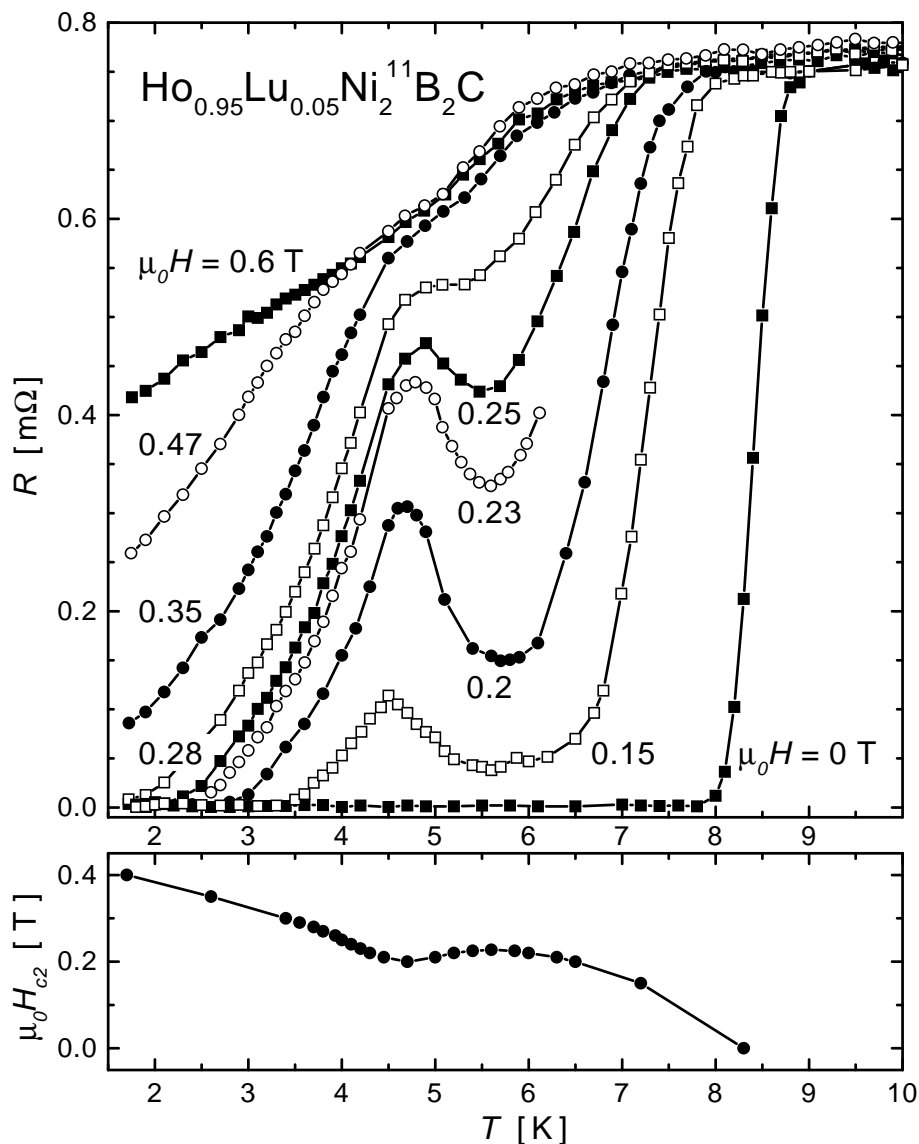


Abb. 20: Widerstand R einer polykristallinen $Ho_{0.95}Lu_{0.05}Ni_2^{11}B_2C$ -Probe in Abhängigkeit von der Temperatur T und dem äußeren Magnetfeld H und daraus abgeleitetes oberes kritisches Feld H_{c2} .

In der $Ho_xLu_{1-x}Ni_2^{11}B_2C$ -Probenserie kommt es zu einer Reduzierung der supraleitenden Übergangstemperatur T_c gegenüber einer linearen Abhängigkeit von der Ho-Konzentration x . Diese Reduzierung ist größer als die für $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen beobachtete, obwohl der Wert von $\sigma_{Ho-Lu}^2(x=0.5) = 5.29 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^2$ unter dem von $\sigma_{Lu-Y}^2(x=0.5) = 8.12 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^2$ liegt. Unordnungseffekte allein können dieses Verhalten nicht begründen. Es müssen demzufolge

noch andere Einflüsse auf die supraleitende Ordnungstemperatur existieren. Eine deutlich stärkere Auswirkung einer Substitution mit Lu^{3+} -Ionen [142] gegenüber einer Substitution mit Y^{3+} -Ionen [148] wird auch für $\text{Dy}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben gefunden, wobei sogar ein vollständiger Zusammenbruch der Supraleitung beobachtet wird.

Für $\text{Ho}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben wird bereits für sehr kleine Konzentrationen von La^{3+} -Ionen ein rapider Abfall der supraleitenden Übergangstemperatur T_c beobachtet. Diese Abnahme verstärkt sich noch einmal, wenn T_c in die Nähe der magnetischen Ordnungstemperatur T_N kommt (siehe Abb. 23 und 24 auf den Seiten 55 bzw. 57). Dies ist in Übereinstimmung mit der verallgemeinernden Aussage von B. K. CHO und Mitarbeitern [142], daß sich die supraleitenden Eigenschaften in $\text{R}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen drastisch ändern, wenn T_c den Wert T_N unterschreitet.

Neben diesen Veränderungen der supraleitenden Übergangstemperatur von $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen in Abhängigkeit von der Art und Konzentration der unmagnetischen R^{3+} -Ionen wird auch das sogenannte REENTRANT-Verhalten modifiziert. Auf Grund des ^{11}B -Überschusses bei der Herstellung der in diesem Kapitel untersuchten Proben äußert sich das REENTRANT-Verhalten jedoch erst im Magnetfeld: Mit sinkender Temperatur T nimmt beim Eintritt der Supraleitung der elektrische Widerstand R drastisch ab, erreicht in einem engen Temperaturbereich wieder deutlich höhere Werte und fällt schließlich auf Null ab.

Wie in Abb. 20 zu sehen, ist die Temperatur, bei welcher der elektrische Widerstand ein lokales Maximum aufweist, nur geringfügig vom angelegten Magnetfeld abhängig. Im Verlauf des oberen kritischen Feldes H_{c2} spiegelt sich diese Temperatur als lokales Minimum wider. Die Ausdehnung des Temperaturbereiches mit erhöhten Widerstandswerten korreliert zur Breite des Temperaturbereiches, in dem das obere kritische Feld einbricht. Somit kann im weiteren die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes zur Charakterisierung des REENTRANT-Verhaltens herangezogen werden.

5.3 Magnetische Ordnung von $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

Für die $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probenserien wurde die Ausprägung der magnetischen Ordnung und deren Abhängigkeit von der Art und Konzentration der unmagnetischen Verdünnung R' sowie der Temperatur mittels elastischer Neutronenbeugung am Multidetektordiffraktometer D1B, Institut LAUE LANGEVIN Grenoble, untersucht. Dabei wurden die Proben zunächst auf 1.5 K

abgekühlt und zwischen den jeweils 15 min. andauernden Messungen in Stufen von 0.25 K bis 0.35 K bis auf eine Temperatur von 15 K erwärmt.

In Abb. 21 sind Ausschnitte aus den Diffraktogrammen der polykristallinen $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben bei einer Temperatur von 3 K dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich mit der Ho-Konzentration x nicht nur die Reflexintensitäten der magnetischen Strukturen, sondern auch die Positionen der den inkommensurablen magnetischen Strukturen zugeordneten Reflexe stark ändern. Dies bedeutet, daß durch die unmagnetische Verdünnung neben der Ausprägung der einzelnen magnetischen Strukturen auch die Propagationsvektoren τ_2 und τ_3 modifiziert werden.

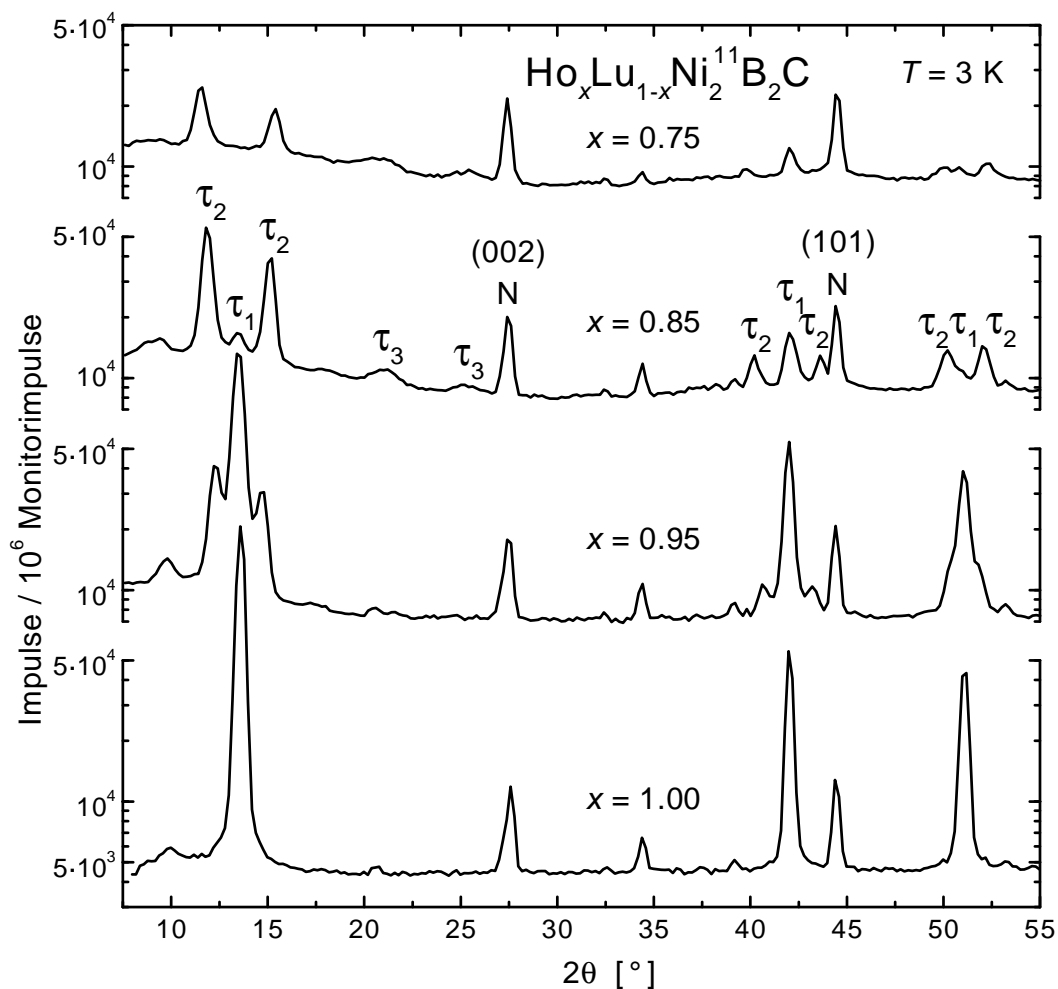


Abb. 21: Ausschnitt aus Neutronendiffraktogrammen von polykristallinen $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $x = 0.75, 0.85, 0.95$ und 1.00 bei einer Temperatur von $T = 3\text{ K}$ (Experiment D1B am ILL Grenoble, $\lambda = 0.25\text{ nm}$). Die nuklearen Reflexe sind mit N und die Reflexe der drei magnetischen Strukturen sind mit τ_1 , τ_2 bzw. τ_3 gekennzeichnet.

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mittels Einzelreflexanalyse nach dem bereits in Abschnitt 4.3 auf Seite 35 beschriebenen Verfahren. Sämtliche auftretenden Reflexe konnten der nuklearen Struktur sowie den magnetischen Strukturen zugeordnet werden. Es sind keine Fremdphasen nachweisbar.

In Abb. 22 sind die aus den Positionen der nuklearen Reflexe bestimmten Verhältnisse der tetragonalen Gitterparameter a/c in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration x dargestellt. Für die einzelnen $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probenserien ergibt sich qualitativ die nach [56] erwartete Abhängigkeit vom mittleren Radius der Ionen am Ho^{3+} -Platz: Mit abnehmender Ho-Konzentration x steigt das Verhältnis a/c für die Verbindungen mit $\text{R}' = \text{La}$ an, für die Verbindungen mit $\text{R}' = \text{Y}$ ist es nahezu konstant, während es für die Verbindungen mit $\text{R}' = \text{Lu}$ abfällt. Dieses Verhalten entspricht der Abfolge in den Ionenradien: die La^{3+} -Ionen besitzen mit 0.1071 nm den größten Radius, die Y^{3+} -Ionen mit einem Radius von 0.0905 nm sind etwa so groß wie die Ho^{3+} -Ionen mit einem Radius von 0.0894 nm, während die Lu^{3+} -Ionen mit einem Radius von 0.0848 nm deutlich kleiner sind. Die lineare Abhängigkeit des Verhältnisses a/c von der Ho-Konzentration x bestätigt die Mischbarkeit innerhalb der $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probenserien.

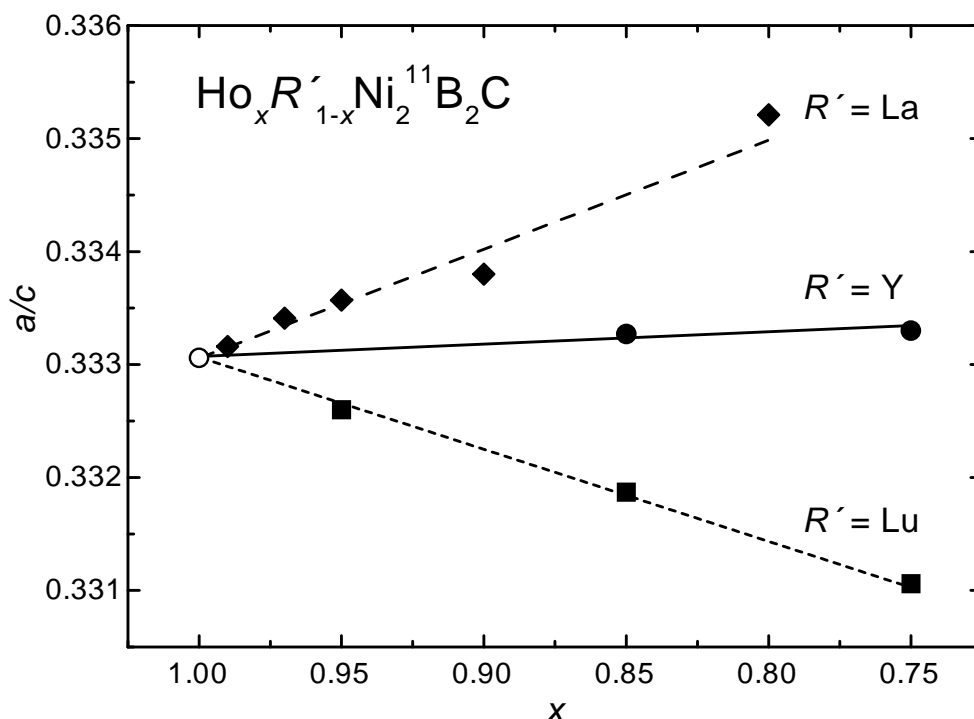


Abb. 22: Verhältnis der tetragonalen Gitterparameter a/c in Abhängigkeit von der Art und Konzentration der unmagnetischen Verdünnung R' in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$. Die Linien dienen nur der Orientierung. Die Fehler sind in der Größenordnung der Symbolhöhe.

Die deutlich geringeren Veränderungen des Verhältnisses a/c gegenüber den nach [56] erwarteten Werten können mit den verschiedenen Probertemperaturen begründet werden: T. SIEGRIST und Mitarbeiter bestimmten die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur, während die hier vorgestellten Ergebnisse bei einer Temperatur von 3 K bis 5 K gewonnen wurden. A. BELGER und Mitarbeiter [149] zeigten für YNi_2B_2C -Verbindungen, daß die thermische Ausdehnung stark anisotrop und temperaturabhängig ist. Es ist zu erwarten, daß sie auch von der Art des R -Elements in den RNi_2B_2C -Verbindungen beeinflußt wird und somit zu einer unterschiedlichen temperaturabhängigen Modifizierung des Verhältnisses a/c in den $Ho_xR'_{1-x}Ni_2^{11}B_2C$ -Probenserien führt.

In Abb. 23 ist die Abhängigkeit der Reflexintensitäten der kommensurablen c -Achsen-modulierten magnetischen τ_1 -Struktur von der Art und Konzentration der unmagnetischen Verdünnung R' in den $Ho_xR'_{1-x}Ni_2^{11}B_2C$ -Proben dargestellt. Für alle $Ho_xR'_{1-x}Ni_2^{11}B_2C$ -Probenserien nimmt die Ausprägung der τ_1 -Struktur mit steigender unmagnetischer Verdünnung ab. Dabei ist das qualitative Verhalten für alle Probenserien gleich: Durch eine Verringerung der Ho-Konzentration x wird sowohl die Ausprägung der τ_1 -Struktur als auch deren Übergangstemperatur reduziert. Es zeigen sich jedoch quantitative Unterschiede: Während bei einer Verdünnung mit $R' = Y$ für die Proben mit $x = 0.85$ noch eine Reflexintensität von über 20 % gegenüber der für die reine $HoNi_2^{11}B_2C$ -Probe gemessen wird, betragen die Reflexintensitäten für vergleichbare Proben mit $R' = Lu$ und $R' = La$ weit unter 20 %. Weiterhin ist für die $Ho_{0.90}La_{0.10}Ni_2^{11}B_2C$ -Probe der Temperaturbereich des Phasenüberganges verbreitert.

Die Modifizierung des Verhaltens der kommensurablen c -Achsen-modulierten magnetischen τ_1 -Struktur durch eine unmagnetischen Verdünnung R' in $Ho_xR'_{1-x}Ni_2^{11}B_2C$ -Proben läßt sich demzufolge auf zwei wesentliche Einflüsse zurückführen: Der entscheidende Effekt wird durch die Reduzierung des mittleren magnetischen Momentes bzw. durch die Störung des magnetischen Systems durch unmagnetische "Löcher" am Ho-Platz hervorgerufen. Dieser Effekt erfährt eine Verstärkung durch eine lokale Gitterverzerrung, die für die Probenserien mit $R' = Lu$ und $R' = La$ gegenüber der Serie mit $R' = Y$ auf Grund der größeren Differenz der Ionenradien zum Radius der Ho^{3+} -Ionen bedeutender ist.

Auf die inkommensurable c -Achsen-modulierte magnetische τ_2 -Struktur wirkt sich der Einfluß der unmagnetischen Verdünnung wie folgt aus: Während für die reine $HoNi_2^{11}B_2C$ -Probe die τ_2 -Struktur nur in einem eng begrenzten Temperaturbereich existiert, kann sie für die verdünnten $Ho_xR'_{1-x}Ni_2^{11}B_2C$ -Proben für alle untersuchten Temperaturen unterhalb der magnetischen

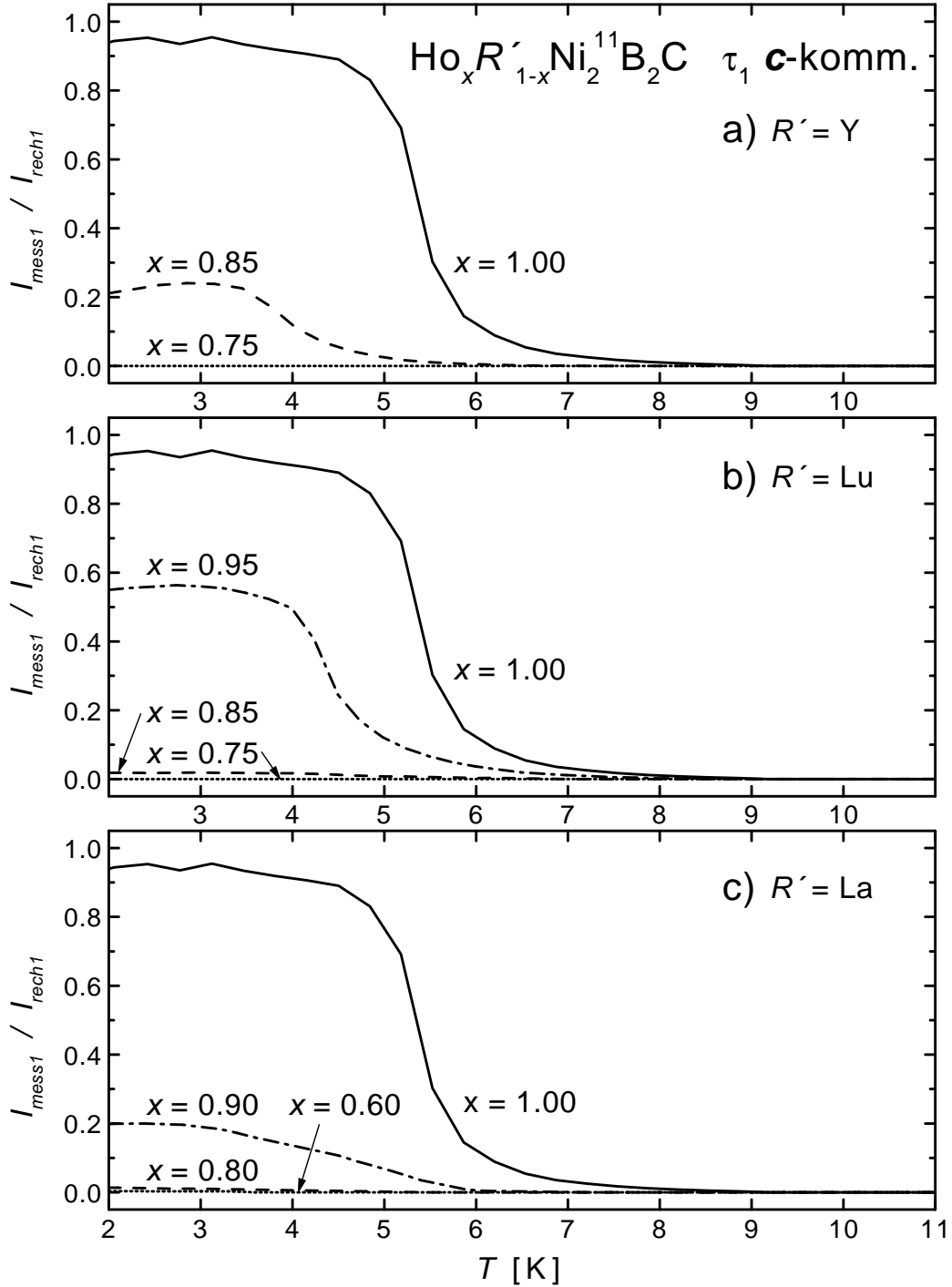


Abb. 23: Reflexintensitäten $I_{\text{mess}1}$ der kommensurablen c -Achsen-modulierten magnetischen τ_1 -Struktur normiert auf berechnete Intensitäten $I_{\text{rech}1}$ für vollständig magnetisch geordnete Phasen mit $10 \mu_{\text{B}}$ für Ho^{3+} als Funktion der Temperatur T und der Ho-Konzentration x in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ mit a) $\text{R}' = \text{Y}$, b) $\text{R}' = \text{Lu}$ und c) $\text{R}' = \text{La}$.

Ordnungstemperatur nachgewiesen werden. In Abb. 24 ist zu erkennen, daß die τ_2 -Struktur für stark verdünnte Proben sogar die dominierende magnetische Struktur bei tiefen Temperaturen ist. Dies läßt sich wie folgt begründen: Für gering unmagnetisch verdünnte $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben dominieren die Kristallfeldeffekte mit der daraus resultierenden Richtungsanisotropie bei tiefen Temperaturen. Die τ_1 -Struktur mit antiparalleler Ausrichtung der Ho^{3+} -Momente bildet sich als Grundzustandsstruktur heraus. Mit zunehmender unmagnetischer Verdünnung und damit verbundener Verringerung des mittleren magnetischen Momentes als auch der Störung des magnetischen Systems durch unmagnetische "Löcher" am Ho-Platz kommt es zur Schwächung der Kristallfeldeffekte. Die *RKKY*-Wechselwirkung gewinnt an Bedeutung und führt zur Herausbildung der τ_2 -Struktur mit spiralförmiger Ausrichtung der Ho^{3+} -Momente als dominierende magnetische Struktur bei tiefen Temperaturen.

Die quantitativen Unterschiede im Verhalten der τ_2 -Struktur für die drei $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probenserien werden zunächst anhand der in Abb. 25 dargestellten Abhängigkeit des inkomensurablen Propagationsvektors $\tau_2 = (00\zeta)$ von der Art und Konzentration der unmagnetischen Verdünnung R' diskutiert. Für $\text{R}' = \text{La}$ ist der Propagationsvektor τ_2 im Rahmen der Fehler konstant. Bei den anderen beiden Probenserien nimmt der Parameter ζ mit sinkender Ho-Konzentration ab, wobei die Reduzierung für $\text{R}' = \text{Lu}$ stärker ist als für $\text{R}' = \text{Y}$.

Ein Vergleich des Verhaltens des Parameters ζ im Propagationsvektor $\tau_2 = (00\zeta)$ mit dem Verhalten des Achsenverhältnisses a/c (siehe Abb. 22) ergibt, daß die Abfolge für die drei $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probenserien gleich ist. Unter Berücksichtigung einer zusätzlichen, von der Art der R'^{3+} -Ionen unabhängigen und mit abnehmender Ho-Konzentration steigenden Reduzierung des Parameters ζ lassen sich die Verläufe von ζ und a/c zur Deckung bringen.

Diese Korrelation kann wie folgt interpretiert werden: Die inkomensurable magnetische τ_2 -Struktur wird durch die *RKKY*-Wechselwirkung bestimmt. Wie in Abschnitt 3.1 auf Seite 20 dargestellt, entspricht der Propagationsvektor τ_2 einem Wellenvektor, für den die elektronische Suszeptibilität ein Maximum aufweist. Er ist somit von der elektronischen Struktur abhängig. Diese wird durch die Geometrie der Elementarzelle und somit durch das Achsenverhältnis a/c beeinflußt, das wiederum durch den mittleren Ionenradius am Ho-Platz bestimmt wird. Die Abweichungen der Radien der R'^{3+} -Ionen von denen der Ho^{3+} -Ionen werden somit zu der Abfolge in den Veränderungen des Propagationsvektors τ_2 innerhalb der $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probenserien führen.

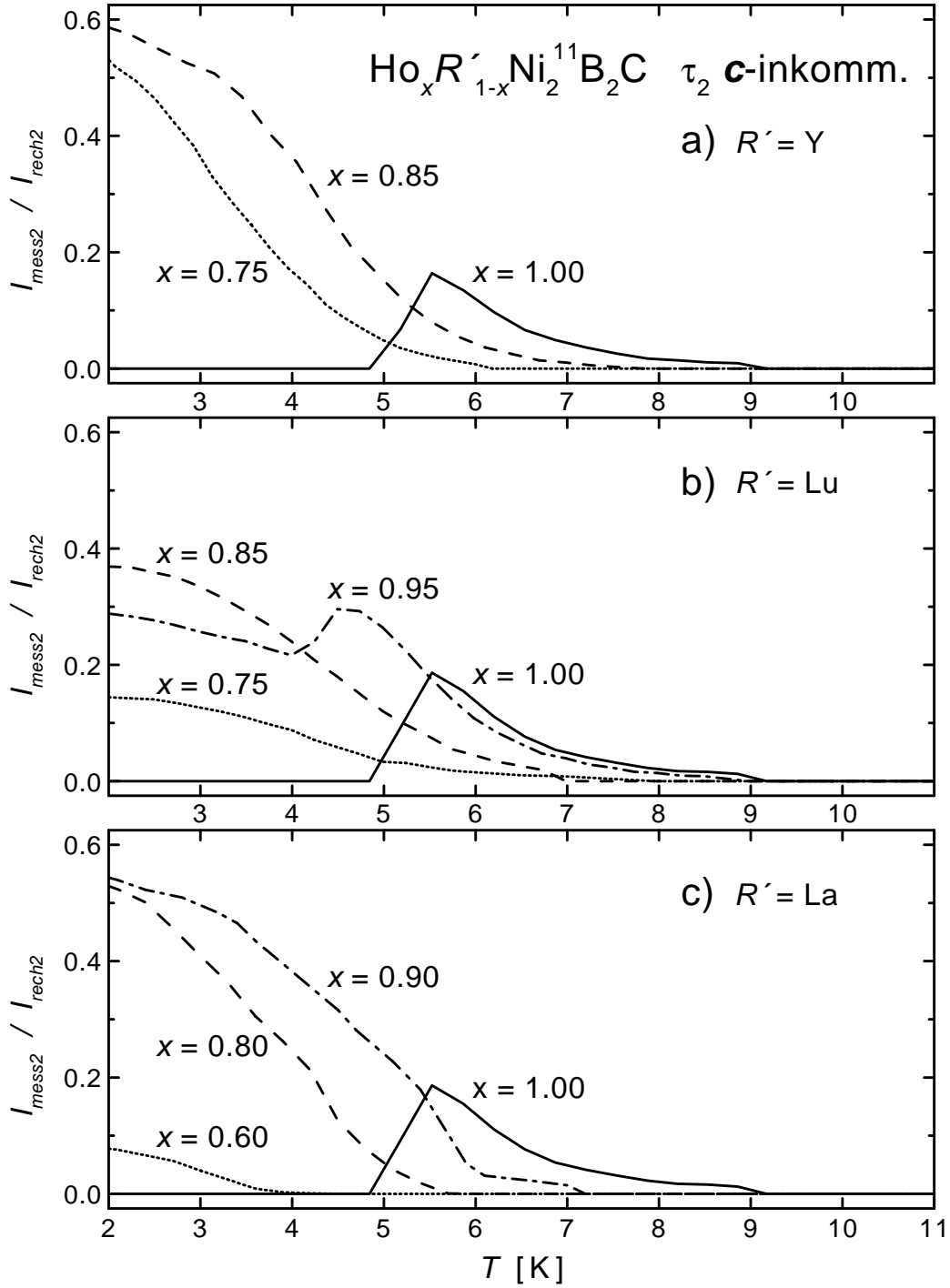


Abb. 24: Reflexintensitäten $I_{\text{mess}2}$ der inkomensurablen c -Achsen-modulierten magnetischen τ_2 -Struktur normiert auf berechnete Intensitäten $I_{\text{rech}2}$ für vollständig magnetisch geordnete Phasen mit $10 \mu_{\text{B}}$ für Ho^{3+} als Funktion der Temperatur T und der Ho-Konzentration x in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ mit a) $R' = \text{Y}$, b) $R' = \text{Lu}$ und c) $R' = \text{La}$.

Die Differenz zwischen dem Parameter ζ im Propagationsvektor $\tau_2 = (00\zeta)$ und dem Wert 1 ist ein Maß für die Abweichung der inkommensurablen τ_2 -Struktur mit spiralförmiger Ausrichtung der Ho^{3+} -Momente von der antiparallelen Ausrichtung der Ho^{3+} -Momente, die durch die Kristallfeldeffekte energetisch begünstigt wird. Die zusätzliche, von der Art der R'^{3+} -Ionen unabhängige Reduzierung des Parameters ζ mit abnehmender Ho-Konzentration kann demzufolge mit der Schwächung der aus den Kristallfeldeffekten resultierenden Richtungsanisotropie auf Grund der Verringerung des mittleren magnetischen Momentes und der Störung des magnetischen Systems durch unmagnetische "Löcher" am Ho-Platz erklärt werden.

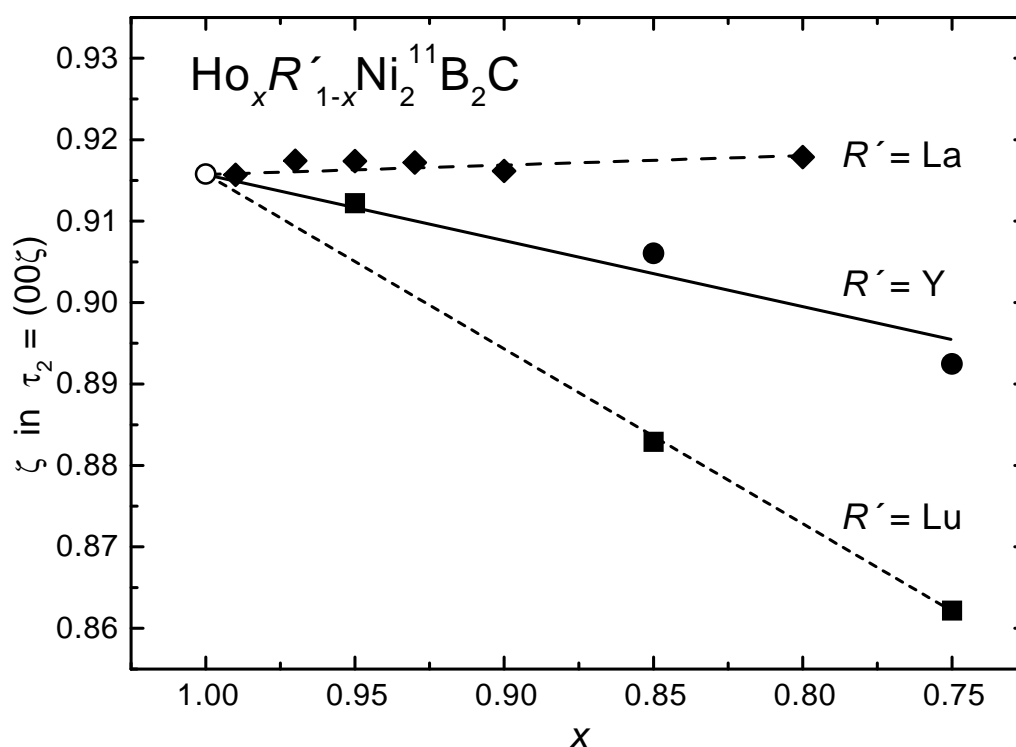


Abb. 25: ζ -Komponente im Propagationsvektor $\tau_2 = (00\zeta)$ in Abhängigkeit von der Art und Konzentration der unmagnetischen Verdünnung R' in $Ho_xR'_{1-x}Ni_2^{11}B_2C$. Die Linien dienen nur der Orientierung. Die Fehler sind in der Größenordnung der Symbolhöhe.

Für die Abhängigkeit der Reflexintensität der τ_2 -Struktur von der unmagnetischen Verdünnung ergeben sich folgende Einflüsse: Ist die τ_2 -Struktur die dominierende magnetische Struktur bei tiefen Temperaturen, so nimmt mit sinkender Ho-Konzentration die Ausprägung dieser magnetischen Struktur durch die Verringerung des mittleren magnetischen Momentes und durch die Störung des magnetischen Systems durch unmagnetische "Löcher" am Ho-Platz ab. Ein

Vergleich zwischen den verschiedenen Probenserien ergibt, daß für die Proben mit $\text{R}' = \text{Lu}$ der Parameter ζ niedriger ist als für Proben aus den beiden anderen Serien. Die daraus resultierende größere Abweichung von der energetisch begünstigten antiparallelen Momentanordnung führt zu einem geringeren Ordnungsgrad der τ_2 -Struktur und somit zu geringeren Reflexintensitäten für die Proben mit $\text{R}' = \text{Lu}$.

Für die inkommensurable \mathbf{a} -Achsen-modulierte magnetische τ_3 -Struktur ergibt ein Vergleich der gemessenen mit für verschiedene Strukturmodelle berechneten Reflexintensitäten, daß die Anpassung nur dann gelingt, wenn die magnetischen Ho^{3+} -Momente Komponenten in \mathbf{c} -Richtung aufweisen, deren Amplituden entsprechend dem Propagationsvektor τ_3 moduliert sind. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von ^{57}Fe -MÖSSBAUER-Untersuchungen an $\text{Ho}(\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben [108]. Dementsprechend wurde der im Kap. 3.2 auf Seite 25 dargestellte und beschriebene Vorschlag für die τ_3 -Struktur entwickelt.

In der Verbindung NiF_2 besitzen die Ni^{2+} -Ionen die gleiche Punktsymmetrie wie die Ho^{3+} -Ionen in den $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen. Von I. E. KZIALOSHINSKII [150] wurden für die in NiF_2 im $3d^8$ -Grundzustand befindlichen magnetisch ordnenden Ni^{2+} -Ionen durch Minimierung der thermodynamischen Potentiale unter Berücksichtigung der Kristallsymmetrie insgesamt fünf mögliche antiferromagnetische Strukturen vorgeschlagen, von denen vier Strukturen gekantete magnetische Momente aufweisen können. In dieser Beschreibung für NiF_2 sind sowohl die τ_1 -Struktur als auch die gekantete τ_3 -Struktur von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit enthalten. Aus gruppentheoretischen Überlegungen folgert I. E. KZIALOSHINSKII, daß die Übergänge zwischen der τ_3 -Struktur und der τ_1 -Struktur sowie zwischen der τ_1 -Struktur und dem paramagnetischen Zustand Phasenübergänge zweiter Ordnung sind. Für die τ_2 -Struktur als modifizierte τ_1 -Struktur läßt sich eine analoge Aussage ableiten.

Die τ_3 -Struktur zeigt eine sehr starke Abhängigkeit von der Art der unmagnetischen Verdünnung. Während für $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit $\text{R}' = \text{Y}$ sowie mit $\text{R}' = \text{Lu}$ die τ_3 -Struktur im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich von $0.75 \leq x \leq 1$ beobachtet wird, kann sie bei $\text{R}' = \text{La}$ nur für Ho-reiche Proben mit $0.95 \leq x \leq 1$ nachgewiesen werden. Dies ist vor allem bemerkenswert, da in Proben mit $\text{R}' = \text{La}$ die Supraleitung bereits durch geringe La-Konzentrationen stark unterdrückt wird (siehe Abb. 19 auf Seite 49).

Für die untersuchten $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit $\text{R}' = \text{Y}$ und $\text{R}' = \text{Lu}$ ist in Abb. 26 die Abhängigkeit der Reflexintensitäten der τ_3 -Struktur von der Art und Konzentration der unmagnetischen Verdünnung R' dargestellt. Anders als bei den beiden \mathbf{c} -Achsen-modulierten

magnetischen Strukturen sind für die τ_3 -Struktur nur quantitative Veränderungen in der Ausprägung und dem Temperaturbereich festzustellen: Die τ_3 -Struktur existiert in einem beidseitig begrenzten Temperaturbereich, der mit zunehmender unmagnetischer Verdünnung R' breiter wird sowie sich zu tieferen Temperaturen verschiebt. Während sich die Ausprägung der τ_3 -Struktur mit zunehmender Y-Verdünnung leicht verstärkt, ist für Proben mit Lu-Verdünnung keine signifikante Veränderung der Ausprägung der τ_3 -Struktur zu beobachten. Der Unterschied im Verhalten der beiden Probenserien kann mit der stärkeren Unordnung am Ho-Platz in den Lu-verdünnten Proben und der damit verbundenen Störung der magnetischen Ordnung begründet werden.

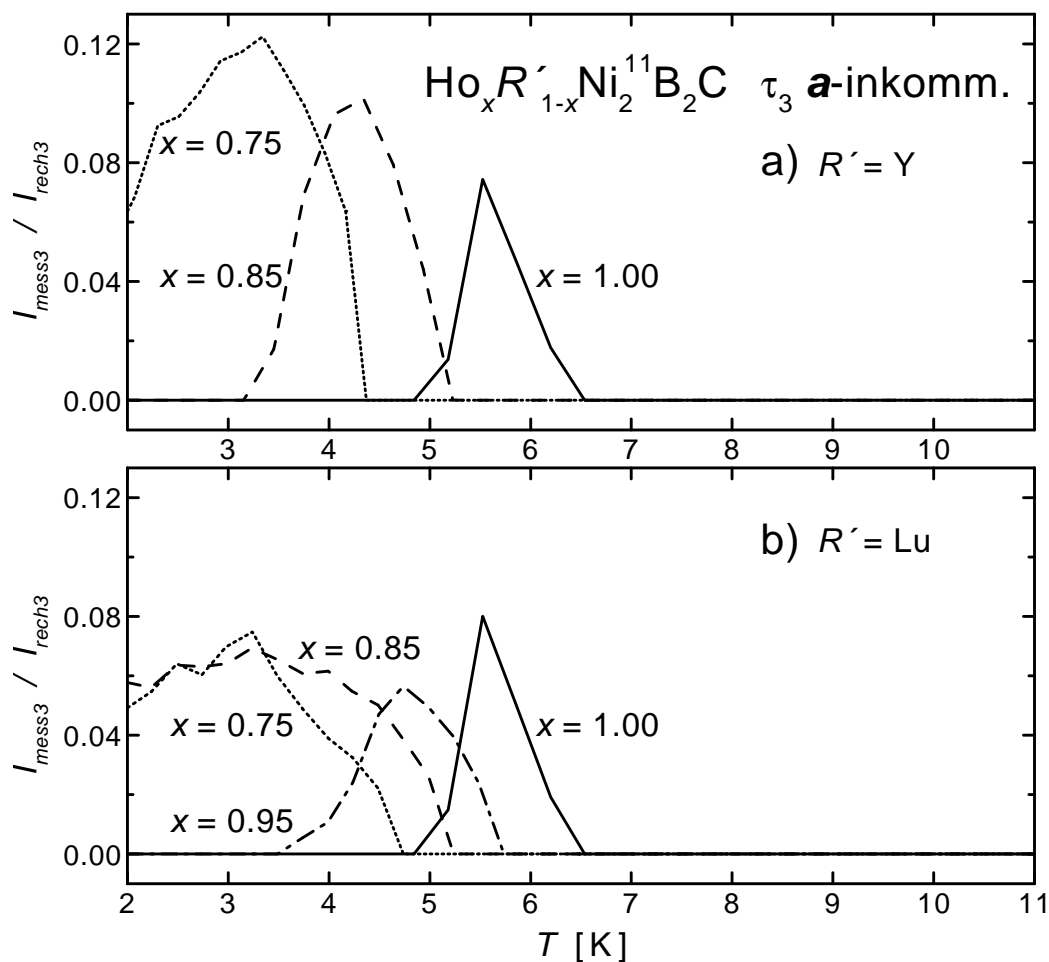


Abb. 26: Reflexintensitäten $I_{\text{mess}3}$ der inkomensurablen a -Achsen-modulierten magnetischen τ_3 -Struktur normiert auf berechnete Intensitäten $I_{\text{rech}3}$ für vollständig magnetisch geordnete Phasen mit $10 \mu_{\text{B}}$ für Ho^{3+} als Funktion der Temperatur T und der Ho-Konzentration x in $\text{Ho}_x R'_{1-x} \text{Ni}_2 \text{B}_2 \text{C}$ mit a) $R' = \text{Y}$ und b) $R' = \text{Lu}$.

Wie in Abb. 27 zu erkennen, ändert sich der Propagationsvektor $\tau_3 = (\xi 00)$ für die Proben mit $\text{R}' = \text{Y}$ nur schwach in Abhängigkeit von der Ho-Konzentration. Dagegen steigt für die Proben mit $\text{R}' = \text{Lu}$ der Wert von ξ stark mit abnehmender Ho-Konzentration an. Bemerkenswert ist der Propagationsvektor $\tau_3 = (0.619 \ 0 \ 0)$ der $\text{Ho}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe, da sämtliche bekannten Propagationsvektoren von inkommensurablen a -Achsen-modulierten magnetischen Strukturen in den $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen zwischen $(0.55 \ 0 \ 0)$ und $(0.585 \ 0 \ 0)$ liegen [54, 78].

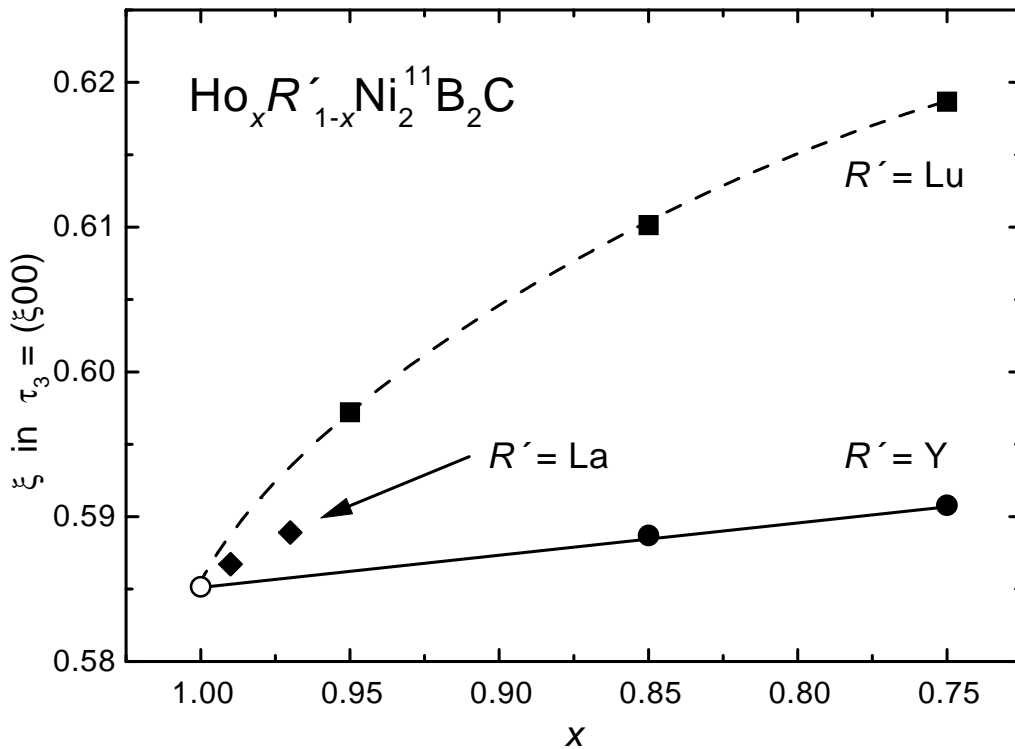


Abb. 27: ξ -Komponente im Propagationsvektor $\tau_3 = (\xi 00)$ in Abhängigkeit von der Art und Konzentration der unmagnetischen Verdünnung R' in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. Die Linien dienen nur der Orientierung. Die Fehler sind in der Größenordnung der Symbolhöhe.

Der inkommensurable Propagationsvektor τ_3 wird, vermittelt über die *RKKY*-Wechselwirkung, durch die elektronische Struktur bestimmt. Wie in Kap. 3.1 auf Seite 20 erläutert, wird die τ_3 -Struktur mit ihrem Propagationsvektor in der Nähe von $(0.6 \ 0 \ 0)$ mit dem an gleicher Stelle im Impulsraum auftretenden FERMI-SURFACE-NESTING begründet. Die Veränderung des Propagationsvektors τ_3 mit der Konzentration der unmagnetischen Verdünnung deutet demzufolge auch auf eine Veränderung des Wellenvektors des FERMI-SURFACE-NESTINGS hin.

Für die magnetisch ordnenden $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit $\text{R}' = \text{La}$ ergibt sich aus dem Zusam-

menhang zwischen dem FERMI-SURFACE-NESTING und der τ_3 -Struktur, die für Konzentrationen $x < 0.95$ nicht mehr nachweisbar ist, die Schlußfolgerung, daß in diesem Konzentrationsbereich das FERMI-SURFACE-NESTING gestört ist. Auf die Konsequenzen für die supraleitenden Eigenschaften wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

5.4 Wechselspiel von Supraleitung und Magnetismus in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

In diesem Abschnitt soll durch den Vergleich der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Strukturen und des die Supraleitung charakterisierenden oberen kritischen Feldes Aufschluß darüber gewonnen werden, welchen Einfluß die magnetischen Strukturen auf die supraleitenden Eigenschaften und insbesondere auf das REENTRANT-Verhalten ausüben. In den Abbn. 28 und 29 sind für die $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probenserien mit $\text{R}' = \text{Y}$ und $\text{R}' = \text{Lu}$ die normierten Reflexintensitäten der magnetischen Strukturen dem oberen kritischen Feld gegenübergestellt.

Der qualitative Verlauf der Kurven für das obere kritische Feld ist für alle Proben dieser beiden Serien gleich: Mit fallender Temperatur steigt zunächst das obere kritische Feld unterhalb der supraleitenden Übergangstemperatur stark an, sinkt wie anhand der Magnetfeldabhängigkeit des elektrischen Widerstandes im Kap. 5.2 auf Seite 50 beschrieben im Bereich des REENTRANT-Verhaltens ab, um für tiefere Temperaturen wieder anzusteigen. Für die einzelnen $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben variieren die Temperaturen für das Einsetzen der Supraleitung, während sie für die hier untersuchten $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben nahezu konstant sind. Mit zunehmender unmagnetischer Verdünnung verschiebt sich für alle Proben aus beiden Serien der Temperaturbereich des REENTRANT-Verhaltens zu tieferen Temperaturen und wird breiter. Gleichzeitig nimmt die Ausprägung des REENTRANT-Verhaltens, charakterisiert durch die Stärke des Einbruches des oberen kritischen Feldes, ab.

Gegenüber diesen quantitativen Modifikationen verändert sich das Verhalten der beiden c -Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen qualitativ in Abhängigkeit von der Konzentration der unmagnetischen Verdünnung: Während für die $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe die kommensurable τ_1 -Struktur die einzige magnetische Struktur bei tiefen Temperaturen ist und die inkommensurable τ_2 -Struktur nur in einem eng begrenzten Temperaturbereich existiert, läßt sich für stark verdünnte Proben die τ_1 -Struktur nicht mehr nachweisen und die τ_2 -Struktur ist die dominierende magnetische Struktur bei tiefen Temperaturen. Es kann somit ausgeschlossen werden, daß die Existenz der τ_1 -Struktur oder, entgegen den Aussagen in [110] und [113], die

Existenz der τ_2 -Struktur allein zu dem REENTRANT-Verhalten der Supraleitung führt. Beiden c -Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen gemeinsam ist das Auftreten einer ferromagnetischen Ordnung der Ho^{+3} -Momente innerhalb der **ab**-Ebenen. Diese beiden magnetischen Strukturen werden deshalb bei der Gegenüberstellung mit dem oberen kritischen Feld in den Abbn. 28 und 29 zusammengefaßt, indem die Summe $I_{\text{mess1}}/I_{\text{rech1}} + I_{\text{mess2}}/I_{\text{rech2}}$ der normierten Reflexintensitäten der beiden c -Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen dargestellt ist. Sie ist ein Maß für den Grad der ferromagnetischen Ausrichtung der Ho^{+3} -Momente innerhalb der **ab**-Ebenen unabhängig von ihrer Stapelfolge in c -Richtung. Diese Vorgehensweise wird durch die theoretischen Arbeiten von A. AMICI und Mitarbeitern [133, 134] gestützt, die zu dem Schluß kommen, daß in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ die Auswirkungen der beiden c -Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen auf die Supraleitung nahezu gleich sind. Nach der Zusammenfassung der Ausprägung der beiden c -Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen in einem Parameter ergibt sich für die Ausprägung der magnetischen Ordnungen ein qualitativ gleiches Bild für die beiden $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probenserien mit $\text{R}' = \text{Y}$ und $\text{R}' = \text{Lu}$.

Es dominieren die c -Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen mit folgendem Verhalten: Für die reine $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe setzt die magnetische Ordnung bei einer Temperatur von knapp unter 9 K ein, und es kommt zu einer nahezu vollständigen Ordnung der Ho^{3+} -Momente bei tiefen Temperaturen. Mit zunehmender unmagnetischer Verdünnung nehmen sowohl die Ordnungstemperatur als auch der Ordnungsgrad bei tiefen Temperaturen ab. Gleichzeitig verbreitert sich der Bereich für den Übergang in den magnetisch geordneten Zustand. Die a -Achsen-modulierte antiferromagnetische τ_3 -Struktur bildet sich im Übergangsbereich der c -Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen aus. Dies bedeutet, daß sich mit zunehmender unmagnetischer Verdünnung der Existenzbereich der τ_3 -Struktur zu tiefen Temperaturen verschiebt und gleichzeitig verbreitert.

Zwischen den drei in den Abbn. 28 und 29 dargestellten Verläufen für die magnetischen und supraleitenden Eigenschaften von $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit $\text{R}' = \text{Y}$ und $\text{R}' = \text{Lu}$ läßt sich folgende Korrelation feststellen: Der Übergangsbereich in eine antiferromagnetische Ordnung der Ho^{3+} -Momente mit einer Modulation in c -Richtung deckt sich mit dem Existenzbereich der a -Achsen-modulierten antiferromagnetischen τ_3 -Struktur als auch mit dem Temperaturbereich des REENTRANT-Verhaltens der Supraleitung. Diese Korrelation ist in beiden Abbn. für jeweils eine Probe durch graue Hinterlegung des Existenzbereiches der τ_3 -Struktur veranschaulicht.

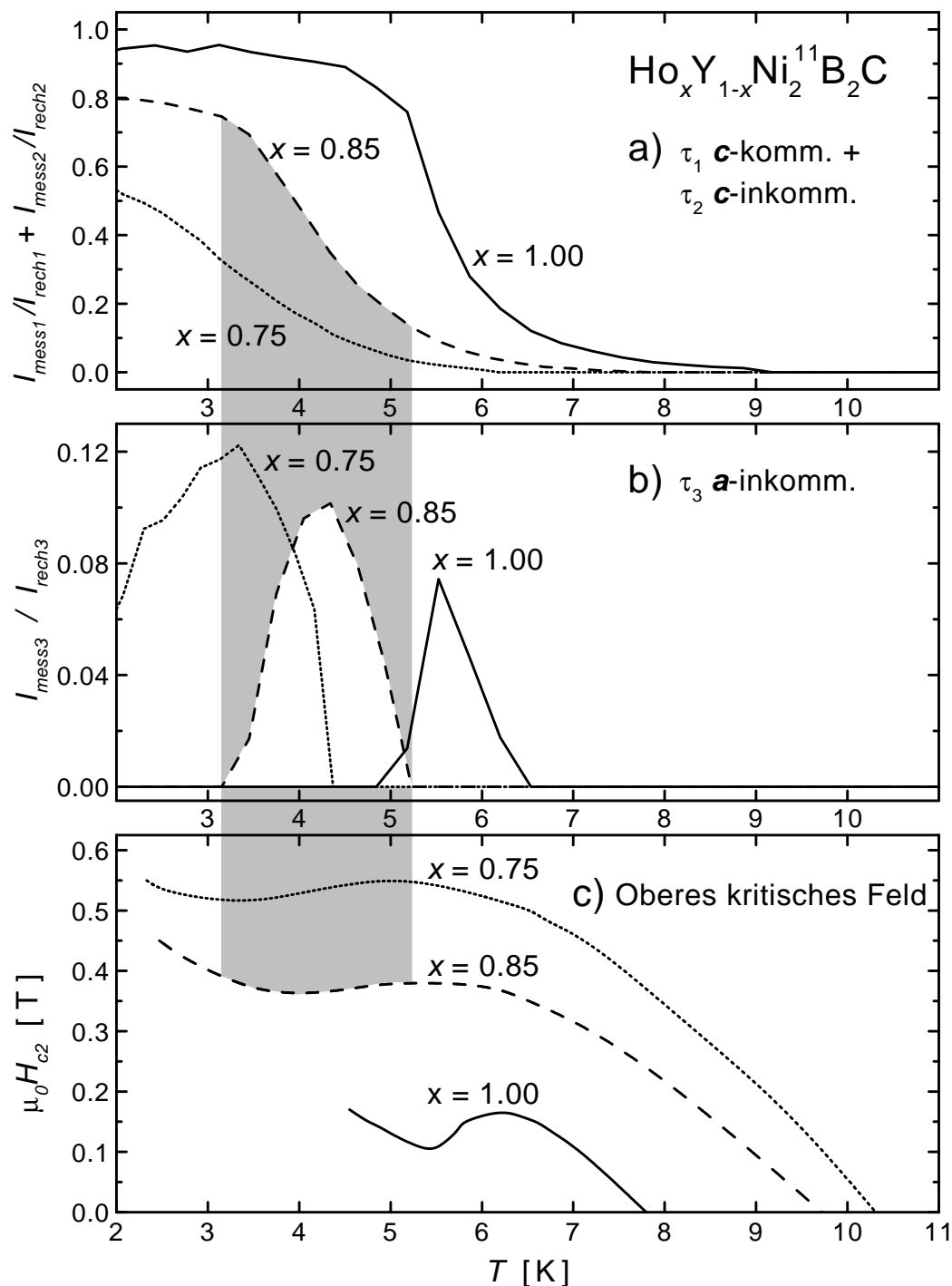


Abb. 28: a) Summe aus den normierten Reflexintensitäten $I_{\text{mess1}}/I_{\text{rech1}}$ und $I_{\text{mess2}}/I_{\text{rech2}}$ der beiden c -Achsen-modulierten magnetischen τ_1 - und τ_2 -Strukturen, b) normierte Reflexintensität $I_{\text{mess3}}/I_{\text{rech3}}$ der a -Achsen-modulierten magnetischen τ_3 -Struktur und c) oberes kritisches Feld H_{c2} als Funktion der Temperatur T und der Ho-Konzentration x in $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$. Der Existenzbereich der τ_3 -Struktur ist exemplarisch für die Probe mit $x = 0.85$ grau gekennzeichnet.

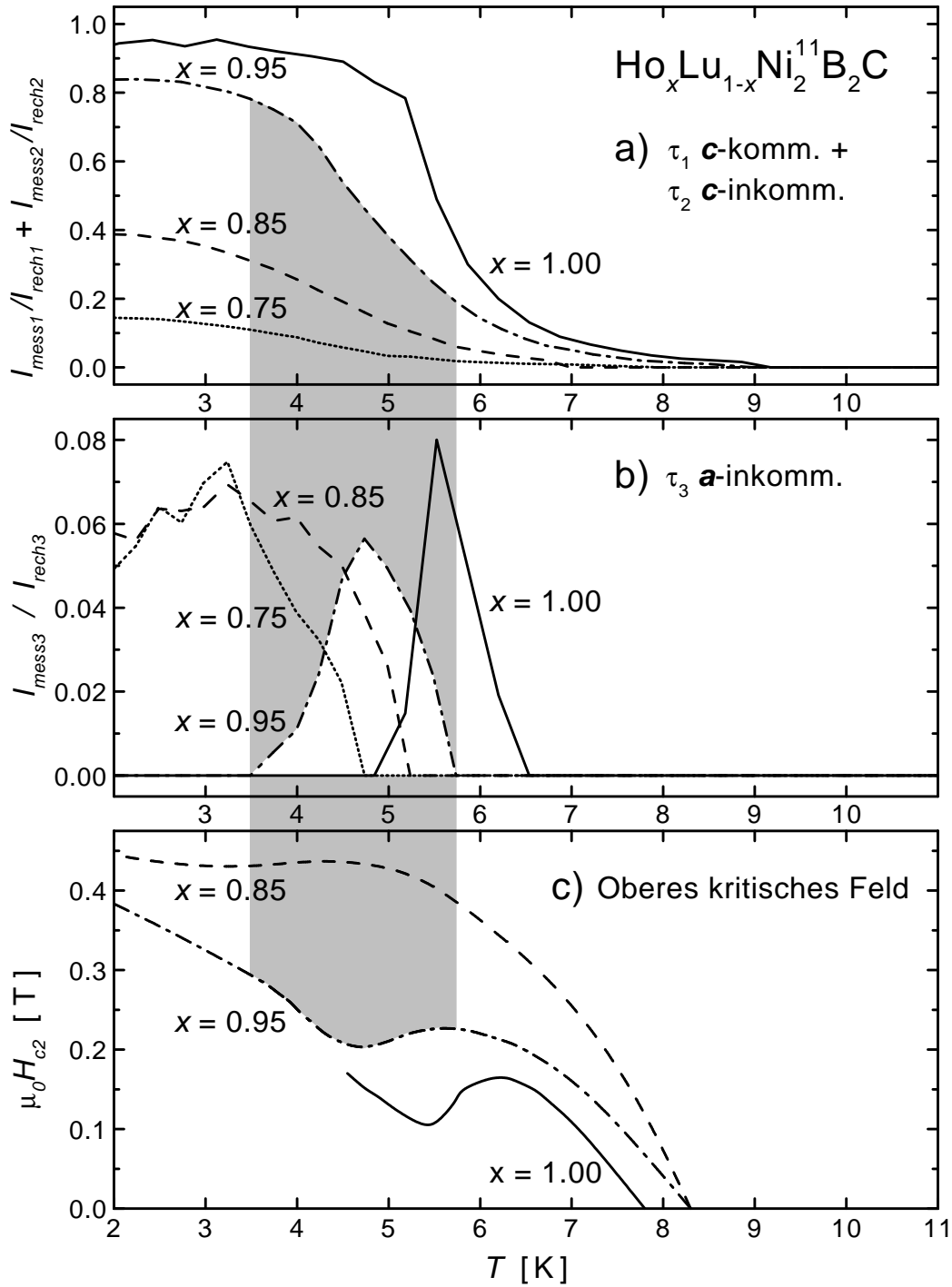


Abb. 29: a) Summe aus den normierten Reflexintensitäten $I_{\text{mess1}}/I_{\text{rech1}}$ und $I_{\text{mess2}}/I_{\text{rech2}}$ der beiden c -Achsen-modulierten magnetischen τ_1 - und τ_2 -Strukturen, b) normierte Reflexintensität $I_{\text{mess3}}/I_{\text{rech3}}$ der a -Achsen-modulierten magnetischen τ_3 -Struktur und c) oberes kritisches Feld H_{c2} als Funktion der Temperatur T und der Ho-Konzentration x in $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. Der Existenzbereich der τ_3 -Struktur ist exemplarisch für die Probe mit $x = 0.95$ grau gekennzeichnet.

Aus den hier dargestellten experimentellen Ergebnissen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen: Die Existenz der kommensurablen c -Achsen-modulierten antiferromagnetischen τ_1 -Struktur oder der inkommensurablen c -Achsen-modulierten antiferromagnetischen τ_2 -Struktur allein kann nicht zu dem REENTRANT-Verhalten der Supraleitung führen. Jedoch können sowohl das allgemeine Einsetzen der antiferromagnetischen Ordnung der Ho^{3+} -Momente als auch die Existenz der a -Achsen-modulierten antiferromagnetischen τ_3 -Struktur mit dem REENTRANT-Verhalten der Supraleitung in Verbindung gebracht werden. Welche der beiden Effekte der entscheidene ist, soll im Folgenden diskutiert werden.

Der Verlauf des oberen kritischen Feldes der Supraleitung in den $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ist dem in den antiferromagnetisch ordnenden CHEVREL-Phasen RMO_6S_8 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}$ und Dy) ähnlich. Für diese CHEVREL-Phasen erklären G. ZWICKNAGL und P. FULDE [151, 152] als auch K. MACHIDA und Mitarbeiter [153] das Absenken des oberen kritischen Feldes durch die antiferromagnetische Ordnung mittels der Modifizierung der effektiven Wechselwirkung zwischen den zur Bildung von COOPER-Paaren führenden Quasiteilchen. Durch das aus einer antiferromagnetischen Ordnung resultierende antiferromagnetische Molekularfeld wird die Zeitumkehrinvarianz der Elektronenzustände gebrochen, da sich bei Zeitumkehr die Energie eines Elektronenzustands auf Grund der Umkehr des Elektronenspins in bezug auf das Molekularfeld ändert. Nach einer Zeitumkehr kann ein Elektron jedoch durch eine Gitterverschiebung um den halben Gittervektor der antiferromagnetischen Struktur den gleichen Zustand erreichen. Diese zusätzliche Forderung einer definierten Gitterverschiebung zwischen zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin zur Erreichung des gleichen Zustands führt zu einer Reduzierung der Bildungswahrscheinlichkeit eines COOPER-Paares gegenüber dem paramagnetischen Zustand, wenn die lokale Elektron-Phonon-Wechselwirkung die dominierende Wechselwirkung zur Bildung des COOPER-Paares ist. Demzufolge kommt es unterhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur zu einer Reduzierung des oberen kritischen Feldes der Supraleitung.

A. AMICI und Mitarbeiter [134] erweitern diese theoretischen Überlegungen für nicht-kollineare antiferromagnetische Strukturen und wenden sie auf die beiden c -Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ an. Die antiferromagnetische Ordnung erzeugt zusätzliche BRAGGSche Ebenen. An deren Schnittlinien mit den FERMI-Flächen wird die Wellenfunktion der Elektronen modifiziert und die Elektronenzustandsdichte an der FERMI-Kante reduziert. Durch diesen Effekt und die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Veränderung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird die Bildung von COOPER-Paaren stark gestört. In

einer ersten Analyse wird gezeigt, daß der prinzipielle Verlauf des oberen kritischen Feldes qualitativ richtig wiedergegeben wird [154], und daß die Auswirkung der kommensurablen kollinearen τ_1 -Struktur und die der inkommensurablen spiralförmigen und somit nicht-kollinearen τ_2 -Struktur auf die Supraleitung nahezu gleich sind [133]. Das REENTRANT-Verhalten der Supraleitung wird allein dem Einsetzen der beiden c -Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen zugeschrieben.

A. I. MOROZOV [121, 122] bezieht in seinen Überlegungen die a -Achsen-modulierte antiferromagnetische τ_3 -Struktur mit ein und kommt nach einem Gedankengang ähnlich dem von A. AMICI und Mitarbeitern zu dem Schluß, daß insbesondere die inkommensurablen antiferromagnetischen Strukturen die Supraleitung stark unterdrücken. Der Bereich, in dem die durch die τ_3 -Struktur erzeugten BRAGGSchen Ebenen die FERMI-Fläche schneiden, ist auf Grund des FERMI-SURFACE-NESTINGS mit einem Impulsvektor ähnlich dem Propagationsvektor der τ_3 -Struktur ausgesprochen groß. Die Störung der Supraleitung durch die τ_3 -Struktur wird demzufolge besonders stark sein.

P. FULDE und G. ZWICKNAGL [152] als auch A. I. MOROZOV [122, 155] betonen, daß in antiferromagnetischen Supraleitern unmagnetische Verunreinigungen den Einfluß der magnetischen Ordnung auf die Supraleitung verstärken und stark paarbrechend wirken.

In den $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben müßte sich dies für eine zunehmende unmagnetische Verdünnung am Ho-Platz in einer stärkeren Störung der Supraleitung und einem deutlich ausgeprägteren REENTRANT-Verhalten äußern, was jedoch nicht beobachtet wird. Der direkte Einfluß der antiferromagnetischen Ordnung auf die Supraleitung scheint zu überwiegen.

T. V. RAMAKRISHNAN und C. M. VARMA [94] erweitern die ABRIKOSOV-GOR'KOV-Theorie [4] für die Paarbrechung in magnetischen Supraleitern um die Auswirkung von Spinkorrelationen, Spinfluktuationen und Spinwellen in der Umgebung des Übergangs in eine antiferromagnetische Ordnung. Sie kommen zu dem Schluß, daß diese Effekte die Paarbrechung in Spezialfällen verringern können, im Allgemeinen jedoch erhöhen. Insbesondere für Systeme, in denen die elektronische Suszeptibilität in der Nähe des Propagationsvektors der antiferromagnetischen Ordnung ein Maximum aufweist, wirken diese Effekte stark paarbrechend. In $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen trifft dies für alle drei antiferromagnetischen Strukturen zu. Für die inkommensurable a -Achsen-modulierte τ_3 -Struktur ist das Maximum in der elektronischen Suszeptibilität an der Stelle des Propagationsvektors τ_3 auf Grund des an gleicher Stelle auftretenden FERMI-SURFACE-NESTINGS besonders groß. Demzufolge wird auch die paarbrechende Wirkung für die

τ_3 -Struktur außerordentlich stark sein. Im Gegensatz dazu schließen L. F. RYBALTCHENKO und Mitarbeiter [123] Spinfluktuationen als Ursache für das REENTRANT-Verhalten der Supraleitung von $HoNi_2B_2C$ -Verbindungen aus. In den von ihnen gemessenen ANDREEV-Punktkontaktspektren sind keine Anzeichen von Spinfluktuationen festzustellen. Es werden jedoch zwei supraleitende Zustände mit verschiedenen Ordnungsparametern nachgewiesen. Der Übergang zwischen beiden wird mit dem Eintritt der antiferromagnetischen Ordnung in Verbindung gebracht, und es wird das in diesem Temperaturbereich auftretende REENTRANT-Verhalten der Supraleitung mit Phasenfluktuationen des Ordnungsparameters begründet.

^{57}Fe -MÖSSBAUER-Untersuchungen von $R(Ni_{0.99}^{57}Fe_{0.01})_2B_2C$ -Proben durch D. R. SANCHEZ und Mitarbeiter [108, 156] ergeben, daß für $R = Tb$ im magnetisch geordneten Zustand ein Hyperfein-Feld innerhalb der **ab**-Ebene und für $R = Ho$ im Temperaturbereich von 4.2 K bis 5.5 K ein Hyperfein-Feld in **c**-Richtung auftritt. Dagegen ist für $R = Dy$ und $R = Er$ kein Hyperfein-Feld festzustellen. Supraleitung wird in Proben mit $R = Ho, Dy$ und Er gefunden, während in Proben mit $R = Tb$ keine Supraleitung nachzuweisen ist. Für $R = Ho$ ist der Existenzbereich des Hyperfein-Feldes identisch mit dem Temperaturbereich des REENTRANT-Verhaltens der Supraleitung. Die nachgewiesenen Hyperfein-Felder deuten auf entsprechende Molekularfelder am Ni-Platz hin. D. R. SANCHEZ und Mitarbeiter schlußfolgern, daß diese Molekularfelder paarbrechend wirken. Für $R = Ho$ kann das Molekularfeld in **c**-Richtung nur durch die inkommensurable **a**-Achsen-modulierte τ_3 -Struktur hervorgerufen werden, da in den beiden **c**-Achsen-modulierten antiferromagnetischen Strukturen die Ho^{3+} -Momente in den **ab**-Ebenen liegen. Somit wird der τ_3 -Struktur eine paarbrechende Wirkung zugeschrieben und diese magnetische Struktur für das REENTRANT-Verhalten der Supraleitung verantwortlich gemacht.

Mittels orts aufgelöster Magnetisierungsmessungen an einem $HoNi_2B_2C$ -Einkristall untersuchen C. D. DEWHURST und Mitarbeiter [119] die Verankerung der magnetischen Flußlinien in Abhängigkeit vom äußeren in **c**-Richtung angelegten Magnetfeld und von der Temperatur. Für Temperaturen unterhalb von 5 K sowie zwischen 6 K und der supraleitenden Übergangstemperatur $T_c = 8.9$ K kann das Magnetfeld kaum in das Volumen eindringen. Die remanente Magnetisierung ist demzufolge klein, und es dominiert die Oberflächenabschirmung des Magnetfeldes. Für Temperaturen von 5 K bis 6 K kann das Magnetfeld beträchtlich in das Volumen eindringen. Es wird ein kritisches Verhalten der Flußlinien beobachtet. Aus dem Hystereseverhalten der Magnetisierung schließen C. D. DEWHURST und Mitarbeiter, daß die

Volumen-Flußlinienverankerung dominiert und deutlich stärker ist als in den beiden anderen Temperaturbereichen. Für die Volumen-Flußlinienverankerung wird die Wechselwirkung der magnetischen Flußlinien mit den geordneten lokalen Ho^{3+} -Momenten verantwortlich gemacht. Aus einem Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Flußlinienverankerung mit der der magnetischen Ordnung wird geschlossen, daß die inkommensurable \mathbf{a} -Achsen-modulierte τ_3 -Struktur direkt oder die durch sie hervorgerufene Domänenbildung die Volumen-Flußlinienverankerung bewirken. Durch die Flußlinienverankerung wird ein Fluktuieren der magnetischen Flußlinien verhindert und somit die Supraleitung für Magnetfelder zwischen dem unteren und dem oberen kritischen Feld stabilisiert. Damit wirkt dieser Effekt der τ_3 -Struktur positiv auf die supraleitenden Eigenschaften.

Die bisher beschriebenen Effekte betreffen den Einfluß der magnetischen Ordnung auf die Supraleitung. A. AMICI und Mitarbeiter [133] zeigen mittels eines Vergleiches der Energieskalen für die beiden Ordnungsphänomene, daß für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im Allgemeinen der Einfluß der Supraleitung auf die magnetische Ordnung vernachlässigt werden kann. Sie betonen jedoch, daß es, falls die magnetische Ordnung hauptsächlich durch die *RKKY*-Wechselwirkung hervorgerufen wird, einer genaueren Analyse für magnetische Strukturen mit sehr kleinen Propagationsvektoren oder Propagationsvektoren nahe dem Impulsvektor eines FERMI-SURFACE-NESTINGS bedarf. Obwohl dies für die inkommensurable \mathbf{a} -Achsen-modulierte τ_3 -Struktur zutrifft, wird dieser Gedankengang nicht weiter ausgeführt. Für die CHEVREL-Phasen RMO_6S_8 und RMO_6Se_8 diskutieren K. MACHIDA und T. MATSUBARA [77, 81] den Einfluß der Supraleitung auf das FERMI-SURFACE-NESTING und die daraus resultierenden Auswirkungen auf die antiferromagnetische Ordnung. Die durch das FERMI-SURFACE-NESTING hervorgerufene Überhöhung in der elektronischen Suszeptibilität wird durch die Supraleitung im Impulsraum verbreitert und in der Höhe stark reduziert. Eine antiferromagnetische Ordnung, die über die *RKKY*-Wechselwirkung an dieses FERMI-SURFACE-NESTING gekoppelt ist, wird dadurch in ihrer Ausprägung gestört. Für die $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ergibt sich hieraus, daß die Supraleitung die Ausbildung der inkommensurablen \mathbf{a} -Achsen-modulierten τ_3 -Struktur negativ beeinflusst. Dies spiegelt sich auch in den im Kap. 4 beschriebenen Ergebnissen für die stöchiometrievariierten $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben eindrucksvoll wider: In den supraleitenden Proben ist die Ausprägung der τ_3 -Struktur deutlich schwächer als in den normalleitenden Proben.

Im Folgenden wird aus den dargestellten theoretischen Überlegungen und experimentellen Ergebnissen ein mögliches Szenario für das Wechselspiel zwischen Supraleitung und Magnetismus in $Ho_xR'_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen abgeleitet. Die supraleitenden Eigenschaften werden zunächst durch die elektronische Struktur in Form der elektronischen Zustandsdichte, der Gestalt der FERMI-Flächen, der impulsabhängigen elektronischen Suszeptibilität sowie der Elektron-Phonon-Kopplung bestimmt. Durch verschiedene Einflüsse kann die elektronische Struktur und somit die Supraleitung modifiziert werden. So führen zum Beispiel wie im Kap. 4 dargestellt Stöchiometrievariationen in $HoNi_2B_2C$ -Verbindungen zur Herausbildung von rein supraleitendem Verhalten, stark ausgeprägtem REENTRANT-Verhalten der Supraleitung sowie rein normalleitendem Verhalten. Durch den Ordnungsgrad der kristallographischen Struktur, der unter anderem durch eine Temperung der Proben verändert werden kann [118], als auch durch eine partielle Substitution von Elementen in den $HoNi_2B_2C$ -Verbindungen [115] werden ebenfalls die elektronischen Eigenschaften stark beeinflusst. Hierbei kommt dem FERMI-SURFACE-NESTING mit einem Impulsvektor von etwa $(0.6\ 0\ 0)$ eine besondere Bedeutung zu. Veränderungen der elektronischen Struktur wirken sich jedoch nicht nur auf die supraleitenden Eigenschaften aus, sondern auch auf die magnetische Ordnung. Wird in $Ho_xLa_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen Ho partiell mit unmagnetischem La ersetzt, führen bereits kleine La-Konzentrationen zu einer drastischen Reduzierung der supraleitenden Übergangstemperatur. Die Ausprägung der inkommensurablen a -Achsen-modulierten τ_3 -Struktur nimmt in gleichem Maße ab. Beide Effekte werden mit einer Störung des FERMI-SURFACE-NESTINGS begründet. Der Gang der Propagationsvektoren τ_2 und τ_3 mit der Y- und Lu-Konzentration in $Ho_x(Y/Lu)_{1-x}Ni_2B_2C$ -Verbindungen wird ebenfalls auf Veränderungen der elektronischen Struktur zurückgeführt. Das Einsetzen der dominierenden magnetischen Ordnung bestehend aus ferromagnetischen ab -Ebenen mit antiferromagnetischen Stapelfolgen in c -Richtung führt zur Schwächung der Supraleitung und somit zu dem REENTRANT-Verhalten der Supraleitung. Es ist dabei unbedeutend, ob sich die kommensurable τ_1 -Struktur oder die inkommensurable τ_2 -Struktur ausbildet. In diesem Temperaturbereich wird der oben beschriebene negative Einfluß der Supraleitung auf die a -Achsen-modulierte τ_3 -Struktur reduziert und es kommt zur Ausprägung der τ_3 -Struktur. Diese verstärkt durch ihre paarbrechende Wirkung die Schwächung der Supraleitung im Bereich des REENTRANT-Verhaltens.

5.5 Wechselspiel von Supraleitung und Magnetismus in $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

In den vorangegangenen Abschnitten wurde zur Untersuchung des Wechselspiels zwischen Supraleitung und Magnetismus in $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen die partielle Substitution der magnetischen Ho^{3+} -Ionen durch unmagnetische R^{3+} -Ionen als Werkzeug eingesetzt, um die Temperaturabhängigkeit beider Ordnungsphänomene zu verändern und somit Aufschluß über den wechselseitigen Einfluß zu gewinnen. Für die magnetischen Ordnungen ist festzustellen, daß mit zunehmender unmagnetischer Verdünnung die Ausprägung der kommensurablen c -Achsen-modulierten τ_1 -Struktur abnimmt und gleichzeitig die Ausprägung der inkommensurablen c -Achsen-modulierten τ_2 -Struktur zunimmt. Bei partieller Substitution der magnetischen Ho^{3+} -Ionen durch ebenfalls magnetische Dy^{3+} -Ionen ist die umgekehrte Tendenz zu erwarten, da entsprechend den Darlegungen im Abschnitt 3.3 in der reinen $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung die kommensurable τ_1 -Struktur als einzige magnetische Ordnung auftritt. Zusätzlich ist die Untersuchung der Mischreihe $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ von Interesse, weil in $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ die magnetische Ordnung im supraleitenden Zustand einsetzt, d. h. die magnetische Ordnungstemperatur T_N ist kleiner als die supraleitende Übergangstemperatur T_c , während in $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ mit $T_c < T_N$ der umgekehrte Fall vorliegt, d. h. die Supraleitung bildet sich im magnetisch geordneten Zustand aus. Es ergibt sich die Frage, ob in der $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probenserie eine Probe existiert, für die beide Ordnungsphänomene bei der gleichen Temperatur einsetzen, oder ob dieser Fall nicht eintritt und die Stöchiometrieabhängigkeit der beiden Übergangstemperaturen Unregelmäßigkeiten aufweist.

Die untersuchten polykristallinen $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben wurden von J. FREUDENBERGER, IFW Dresden, nach dem im Abschnitt 5.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Anhand der in Abb. 30c) dargestellten Ausschnitte der Suszeptibilitätskurven wurden die supraleitenden Übergangstemperaturen T_c bestimmt. Diese sind in guter Übereinstimmung mit den Meßergebnissen anderer Arbeitsgruppen an polykristallinen [142] und einkristallinen [157] Proben: Innerhalb der $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probenserie weist die Probe mit $x = 1$ das höchste T_c von 8.4 K auf. Mit abnehmender Konzentration x der Ho^{3+} -Ionen sinkt T_c zunächst bis auf einen Wert von 5.6 K bei $x = 0.7$ ab. Im Bereich $0 \leq x \leq 0.7$ bleibt T_c nahezu konstant. Dieses Verhalten weicht stark von einer linearen Skalierung ab, wie sie für die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebene $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Mischserie beobachtet wird. Die Unordnungseffekte auf Grund der Unterschiede in den Ionenradien am Ho^{3+} -Platz werden in den $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben vergleichbar

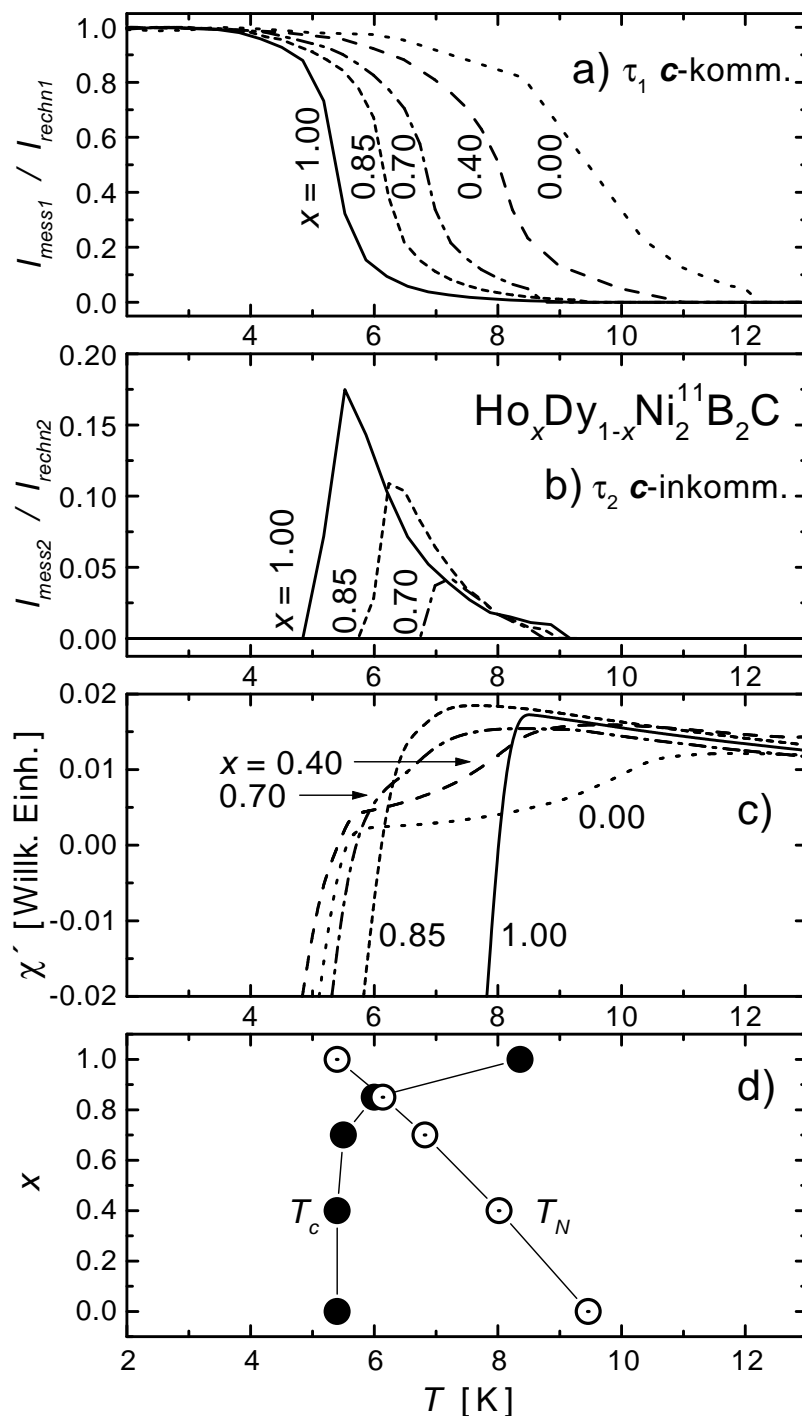


Abb. 30: a) Reflexintensitäten I_{mess} der kommensurablen c -Achsen-modulierten magnetischen τ_1 -Struktur und b) der inkommensurablen c -Achsen-modulierten magnetischen τ_2 -Struktur von $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ normiert auf berechnete Intensitäten I_{rech} für vollständig magnetisch geordnete Phasen mit $10 \mu_B$ für Ho^{3+} und $8 \mu_B$ für Dy^{3+} sowie c) magnetische Wechselfeldsuszeptibilität χ' als Funktion der Temperatur T und d) supraleitende Übergangstemperatur T_c bzw. magnetische Ordnungstemperatur T_N als Funktion der Ho-Konzentration x .

gering sein wie die in den $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben, da die Radien der Dy^{3+} - und die Y^{3+} -Ionen mit Werten von 0.0908 nm bzw. 0.0905 nm [56] nur gering vom Radius der Ho^{3+} -Ionen mit 0.0894 nm abweichen. Die starke Abnahme der supraleitenden Übergangstemperatur in den $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben im Bereich $0.7 \leq x \leq 1$ muß demzufolge andere Ursachen haben.

Zur Bestimmung der magnetischen Ordnung wurden an den $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben Neutronenbeugungsuntersuchungen durchgeführt, die in gleicher Weise wie die im Abschnitt 5.3 beschriebenen Experimente durchgeführt und ausgewertet wurden. Die kommensurable c -Achsen-modulierte τ_1 -Struktur ist die dominierende magnetische Ordnung. Wie anhand der in Abb. 30a) dargestellten Temperaturabhängigkeit der Reflexintensitäten zu erkennen ist, bildet sich bei tiefen Temperaturen die τ_1 -Struktur in allen Proben mit dem vollen magnetischen Moment der Ho^{3+} - bzw. Dy^{3+} -Ionen aus. Hierzu ist anzumerken, daß auf Grund der starken Neutronenabsorption bei den Dy-reichen Proben die Bestimmung der Reflexintensitäten nur mit einem erhöhten relativen Fehler in der Größenordnung von 10 % erfolgen kann. Für die weitere Betrachtung wird als magnetische Ordnungstemperatur T_N die Temperatur festgelegt, bei der die Reflexintensität der τ_1 -Struktur den halben Sättigungswert erreicht. Die inkommensurable c -Achsen-modulierte magnetische τ_2 -Struktur ist in den $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit $x = 1$, 0.85 und 0.7 nachweisbar. Wie in Abb. 30b) zu sehen ist, existiert die τ_2 -Struktur in einem engen Temperaturbereich, dessen untere Grenze durch das volle Einsetzen der τ_1 -Struktur bestimmt wird. Dies führt dazu, daß mit abnehmender Ho-Konzentration x sich diese Grenze zu höheren Temperaturen verschiebt und die Ausprägung der τ_2 -Struktur abnimmt, so daß sie für die Probe mit $x = 0.4$ nicht mehr zu beobachten ist. Die inkommensurable a -Achsen-modulierte magnetische τ_3 -Struktur kann nur in der $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe nachgewiesen werden. Die immer schwächere Ausprägung der beiden inkommensurablen magnetischen Strukturen mit abnehmender Ho-Konzentration x kann mit der stärkeren Richtungsanisotropie für die Momente der Dy^{3+} -Ionen im Vergleich zu denen der Ho^{3+} -Ionen auf Grund von Kristallfeldeffekten begründet werden.

In Abb. 30d) sind die Übergangstemperaturen für die Supraleitung T_c und die magnetische Ordnung T_N als Funktion der Ho-Konzentration x einander gegenübergestellt. Während T_N nahezu linear von x abhängt, ergibt sich für T_c der bereits beschriebene Verlauf mit einer starken Abnahme von T_c zwischen $x = 1$ und 0.7 und mit einem Plateau von $x = 0.7$ bis 0. Die beiden Kurven $T_c(x)$ und $T_N(x)$ schneiden sich genau in dem Bereich, in dem das Abknicken der $T_c(x)$ -Kurve zu beobachten ist. Das bedeutet, daß sich das Verhalten qualitativ beim Übergang

von $T_c > T_N$ zu $T_c < T_N$ ändert. Diese Aussage wird durch die Untersuchungsergebnisse anderer Arbeitsgruppen gestützt, die für die $\text{Y}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe einen analogen Verlauf der Temperaturabhängigkeit der beiden Übergangstemperaturen feststellen [158, 159].

H. DOH und Mitarbeiter [160] können die supraleitenden und magnetischen Eigenschaften der $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mittels eines phänomenologischen Modells unter Berücksichtigung der Multiband-Struktur der Leitungselektronen erklären: Im Fall $T_c > T_N$ wird die Supraleitung durch die paramagnetischen Seltenerd-Ionen entsprechend dem DE-GENNES-Faktor geschwächt. Für $T_c \approx T_N$ bewirken magnetische Fluktuationen eine Verstärkung der paarbrechenden Wirkung der Seltenerd-Momente. Bei $T_c < T_N$ bildet sich die Supraleitung im antiferromagnetisch geordneten Zustand aus. Die magnetischen Momente der Seltenerd-Ionen sind hierbei entsprechend der kommensurablen c -Achsen-modulierten τ_1 -Struktur ausgerichtet. Die Wirkung der Seltenerd-Momente auf die einzelnen Bänder der Leitungselektronen hängt nun von der Position der einzelnen Elemente ab: An den Ni-Plätzen hebt sich das Streufeld der Seltenerd-Momente exakt auf, d. h. es wird keine resultierende lokale Magnetisierung erzeugt. Die $3d$ -Elektronen des Nickels, die einen großen Beitrag zur Zustandsdichte an der FERMI-Kante liefern, spüren somit die Seltenerd-Momente nicht und können COOPER-Paare bilden. Im Gegensatz dazu werden an den anderen Gitterplätzen starke lokale Magnetisierungen erzeugt und die betroffenen Leitungsbänder fallen bei der Bildung von COOPER-Paaren aus. Die nach diesem Modell berechneten Übergangstemperaturen stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten überein.

5.6 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

Im Folgenden werden durch einen Vergleich des Verhaltens der $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe mit dem Verhalten der in den vorangegangenen Abschnitten besprochenen $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe ($R' = \text{Lu}, \text{Y}, \text{La}$) die Ergebnisse zusammengefaßt und allgemeine Schlußfolgerungen gezogen.

In allen untersuchten $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben sowie den $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben mit hoher Ho-Konzentration x entwickelt sich die Supraleitung im paramagnetischen Zustand ein. Der Einfluß der magnetischen Momente der Ho^{3+} - und Dy^{3+} -Ionen auf die supraleitende Ordnungstemperatur T_c läßt sich mit dem DE-GENNES-Faktor beschreiben. Die Art der sich bei tieferen Temperaturen entwickelnden magnetischen Ordnung geht nur dahingehend ein, daß sich durch

kurzreichweitige magnetische Korrelationen und Richtungsanisotropien, die durch die gleichen Wechselwirkungen wie die magnetische Ordnung bestimmt werden, kleine Abweichungen von der DE-GENNES-Skalierung ergeben.

In dem Temperaturbereich, in dem die magnetische Ordnung einsetzt, wird die Supraleitung geschwächt und es kommt zum sogenannten REENTRANT-Verhalten, das sich in einer Absenkung des oberen kritischen Feldes H_{c2} gegenüber dem ungestörten Fall äußert. Das Auftreten dieses Effektes ist zunächst unabhängig von der Art der magnetischen Ordnung. Vom Charakter der magnetischen Ordnung und ihrem Ordnungsgrad wird jedoch bestimmt, wie stark die Supraleitung gestört wird. Ein Beleg für diese verallgemeinernde Aussage wird durch die Untersuchungen an $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen [161] gegeben, für die eine starke Abhängigkeit der Absenkung des oberen kritischen Feldes beim Einsetzen der magnetischen Ordnung von der Richtung des angelegten äußeren Magnetfeldes festgestellt wird. Dies wird auf den unterschiedlichen Charakter der magnetischen Strukturen zurückgeführt, die sich für die verschiedenen Magnetfeldrichtungen ausbilden.

In den $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben kann durch partielle Substitution der Ho^{3+} -Ionen mit Dy^{3+} -Ionen die supraleitende Übergangstemperatur T_c soweit herabgesetzt werden, bis sie nahe der magnetischen Ordnungstemperatur T_N ist. In diesem Fall führt die Störung der Supraleitung durch die Verstärkung der kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen und Fluktuationen in der Umgebung des magnetischen Phasenüberganges zu einer zusätzlichen Absenkung von T_c . Dieser Effekt tritt wieder unabhängig vom Charakter der magnetischen Ordnung auf, wird jedoch in der Stärke durch die Art der magnetischen Ordnung bestimmt. Diese Aussage wird durch den Vergleich zweier Probenserien gestützt: In der $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Mischserie ist die Absenkung von T_c in der Umgebung von T_N vergleichsweise moderat, und die $T_c(x)$ -Kurve ist im gesamten Konzentrationsbereich monoton. Für die $\text{Er}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Mischserie ist in dem Konzentrationsbereich, in dem die $T_c(x)$ -Kurve die $T_N(x)$ -Kurve bei stetig monotonem Verlauf schneiden würde, ein zusätzlicher magnetischer Phasenübergang zu beobachten [162]. Die modifizierte magnetische Ordnung bewirkt eine Absenkung von T_c um weitere 3 K, so daß sich ein lokales Minimum der $T_c(x)$ -Kurve in diesem Konzentrationsbereich ausbildet.

Für Temperaturen deutlich unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur T_N sind die magnetischen Seltenerd-Momente geordnet und somit stark korreliert. Sie sind demzufolge nicht wechselwirkungsfrei bzw. ideal paramagnetisch. Damit ist eine der wesentlichen Voraussetzungen für eine Skalierung der supraleitenden Eigenschaften mit dem DE-GENNES-Faktor

verletzt. Der DE-GENNES-Faktor stellt in diesem Fall also kein geeignetes Maß für die paarbrechende Wirkung der Seltenerd-Momente dar. Der Einfluß der Seltenerd-Momente auf die Supraleitung wird vielmehr durch die sich ausbildende Magnetisierungsverteilung und eventuell noch mögliche magnetische Fluktuationen charakterisiert. Entscheidend hierfür sind die Art und der Ordnungsgrad der magnetischen Struktur. Die experimentellen Befunde belegen diese Aussage: In $Ho_xDy_{1-x}Ni_2^{11}B_2C$ -Proben mit Ho-Konzentrationen $x < 0.5$ setzt die Supraleitung bei Temperaturen ein, bei denen die Seltenerd-Momente vollständig in der kommensurablen c -Achsen-modulierten τ_1 -Struktur geordnet sind. Für alle Proben in diesem Konzentrationsbereich wird im Rahmen der experimentellen Fehler die gleiche supraleitende Übergangstemperatur T_c ermittelt, obwohl die Ho^{3+} - und Dy^{3+} -Ionen unterschiedliche DE-GENNES-Faktoren aufweisen [142]. In $Er_xDy_{1-x}Ni_2^{11}B_2C$ -Proben mit Er-Konzentrationen $x < 0.5$ ist ebenfalls T_c deutlich kleiner als T_N [162]. Es existieren in diesem Konzentrationsbereich jedoch mehrere magnetische Phasenübergänge, die auf eine kritische Balance zwischen den magnetischen Wechselwirkungen schließen lassen. Dies dürfte sich negativ auf den Ordnungsgrad der jeweiligen magnetischen Phasen auswirken und zu magnetischen Fluktuationen führen. Die paarbrechende Wirkung der Seltenerd-Momente wird dadurch erhöht, und es wird die experimentell beobachtete zusätzliche Absenkung von T_c in diesem Konzentrationsbereich hervorgerufen.

Gegenstand der beiden letzten Kapitel war das Wechselspiel von Magnetismus und Supraleitung. Als wesentliches Mittel zur Bestimmung der magnetischen Ordnung wurde die Neutronenbeugung eingesetzt. Mit ihr können ebenfalls sehr gut magnetisch induzierte Gitterverzerrungen als eine weitere mikroskopische Auswirkung des Magnetismus erforscht werden. Im folgenden Kapitel werden entsprechende Experimente an den Seltenerd-Nickel-Borkarbid-Verbindungen vorgestellt.

6 Magneto-elastische Effekte in $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen

Im System der $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen wurden magnetisch induzierte Gitterverzerrungen erstmals von C. DETLEFS und Mitarbeitern [163] in einem Synchrotronstrahlungsexperiment an einem $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristall nachgewiesen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit genutzte hochauflösende Neutronendiffraktion bietet bei der Untersuchung magneto-elastischer Effekte den Vorteil, daß die magnetische Ordnung und daraus resultierende strukturelle Veränderungen simultan bestimmt und somit direkt korreliert werden können. Insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Ausprägung der einzelnen magnetischen Strukturen und der Gitterverzerrung kann zur Untersuchung der magneto-elastischen Kopplung herangezogen werden.

6.1 Magneto-elastische Effekte in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Zur Bestimmung magneto-elastischer Effekte wurden hochaufgelöste Neutronendiffraktogramme am Multidetektorinstrument D2B im Institut LAUE LANGEVIN Grenoble aufgenommen. Dabei wurde die polykristalline $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe verwendet, die bereits für die im Kapitel 5 beschriebenen Untersuchungen genutzt wurde.

In Abb. 31 sind die Diffraktogramme für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Ausprägung der drei antiferromagnetischen Strukturen kann anhand der zugehörigen Reflexe im vorderen Winkelbereich verfolgt werden. Parallel zur Ausbildung der magnetischen Ordnung kommt es zu Veränderungen des (220)-Reflexes. Bei einer Temperatur von $T = 1.5 \text{ K}$ ist eine Aufspaltung in zwei Reflexe zu beobachten, wie es in Abb. 31b) dargestellt ist. Eine Anpassung mit zwei GAUSS-Kurven ergibt als Reflexpositionen $2\theta_1 = 149.75^\circ$ und $2\theta_2 = 150.55^\circ$. Aus diesen Werten ergeben sich Netzebenenabstände von $d_1 = 0.12949 \text{ nm}$ und $d_2 = 0.12924 \text{ nm}$. Somit beträgt die relative Änderung der Netzebenenabstände $d_1 / d_2 - 1 = 0.0019$. Die volle Breite in halber Höhe ($FWHM$) für beide Reflexe ist 0.74° . Für die anderen untersuchten Temperaturen schlägt eine Anpassung mit zwei separaten GAUSS-Kurven fehl. Eine Anpassung mit einer GAUSS-Kurve ergibt als Reflexposition $2\theta = 150.08^\circ$ sowie als Reflexbreite Werte von $FWHM = 0.85^\circ, 0.81^\circ, 0.74^\circ$ und 0.70° für $T = 5.5 \text{ K}, 6.0 \text{ K}, 7.5 \text{ K}$ und 15.0 K . Ob die erhöhten $FWHM$ -Werte für $T = 5.5 \text{ K}, 6.0 \text{ K}$ und 7.5 K durch die Existenz von dicht beieinander liegenden separaten Reflexen oder durch die Verbreiterung eines Reflexes verursacht werden, kann auf Grund der begrenzten Geräteauflösung nicht ermittelt werden.

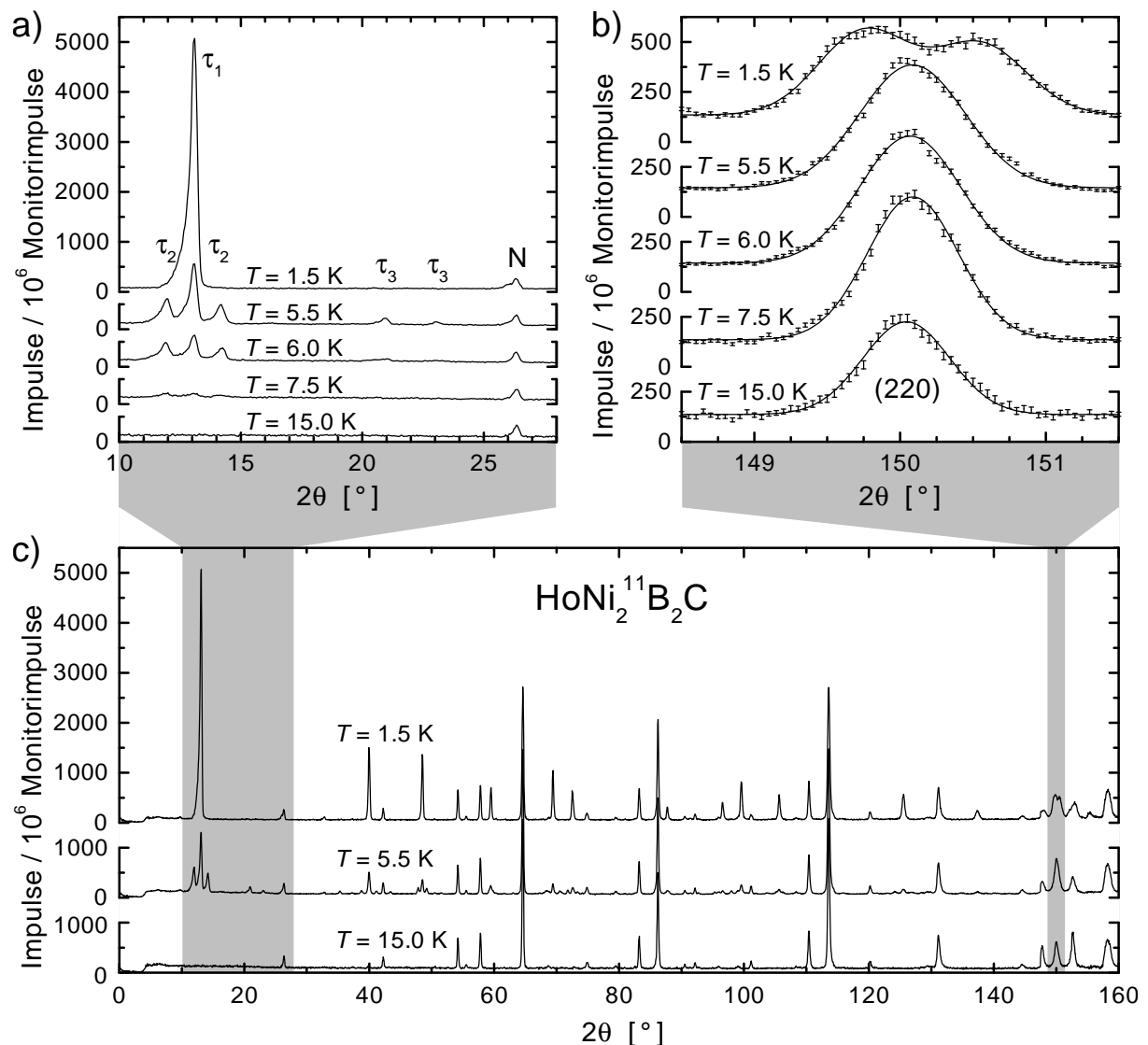


Abb. 31: Neutronendiffraktogramme einer polykristallinen $HoNi_2^{11}B_2C$ -Probe bei verschiedenen Temperaturen T (Experiment D2B am ILL Grenoble, Betrieb mit höchster Auflösung, $\lambda = 0.24$ nm). a) Ausschnitte bei niedrigen Beugungswinkeln 2θ mit gekennzeichneten magnetischen (τ_1 , τ_2 , τ_3) und nuklearen Reflexen (N). b) Aufspaltung bzw. Verbreiterung des nuklearen (220)-Reflexes. c) Vollständige Diffraktogramme.

Um die Frage zu klären, ob weitere Reflexe eine Aufspaltung zeigen, wurden für $T = 1.5$ K und $T = 15.0$ K Diffraktogramme mit einer gegenüber dem ersten Experiment reduzierten Wellenlänge der Neutronen aufgenommen, um eine größere Anzahl von Reflexen beobachten zu können. Wie in Abb. 32 zu erkennen, liegt der (220)-Reflex nun bei einem Beugungswinkel $2\theta \approx 80.0^\circ$. Auf Grund der geringeren relativen Geräteauflösung in diesem Beugungswinkelbereich ist die Reflexaufspaltung jedoch nicht so deutlich ausgeprägt wie im ersten Experiment.

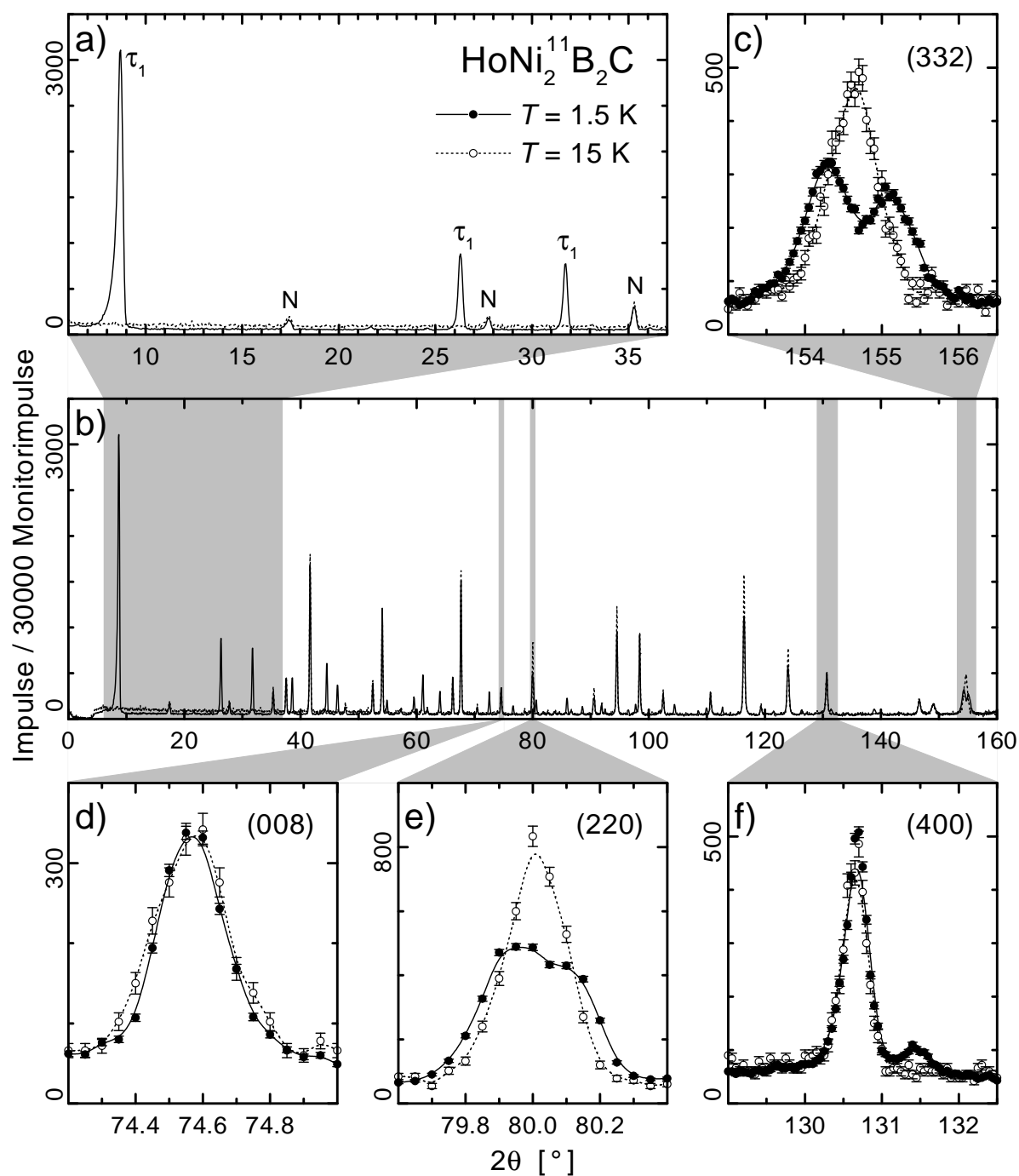


Abb. 32: Neutronendiffraktogramme einer polykristallinen $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe bei einer Temperatur von $T = 1.5\text{ K}$ bzw. $T = 15\text{ K}$ (Experiment D2B am ILL Grenoble, Betrieb mit höchster Auflösung, $\lambda = 0.16\text{ nm}$). a) Ausschnitte bei niedrigen Beugungswinkeln 2θ mit gekennzeichneten magnetischen (τ_1) und nuklearen Reflexen (N). b) Vollständige Diffraktogramme. c), d), e) bzw. f) Ausschnitte in der Umgebung der (332)-, (008)-, (220)- bzw. (400)-Reflexe.

Neben dem (220)-Reflex weist im magnetisch geordneten Zustand der (332)-Reflex eine deutliche Aufspaltung auf. Die Gestalt weiterer Reflexe, zum Beispiel die der (224)- und der (312)-Reflexe, lässt sich nur mittels der Überlagerung von jeweils zwei Reflexen mit geringfügig verschiedenen Netzebenenabständen beschreiben. Dagegen bleibt die Form der (400)- und (008)-Reflexe nahezu unverändert. Verallgemeinert lässt sich folgendes feststellen: Keine signifikanten Formveränderungen zeigen Reflexe mit MILLERSchen Indizes h oder k gleich Null, zum Beispiel (00 l)-, (h 00)- und (h 0 l)-Reflexe. Abweichungen von der normalen Reflexform sind nur für Reflexe mit h und k ungleich Null zu beobachten. Dabei ist für Reflexe mit h gleich k die Formveränderung bzw. Aufspaltung am größten.

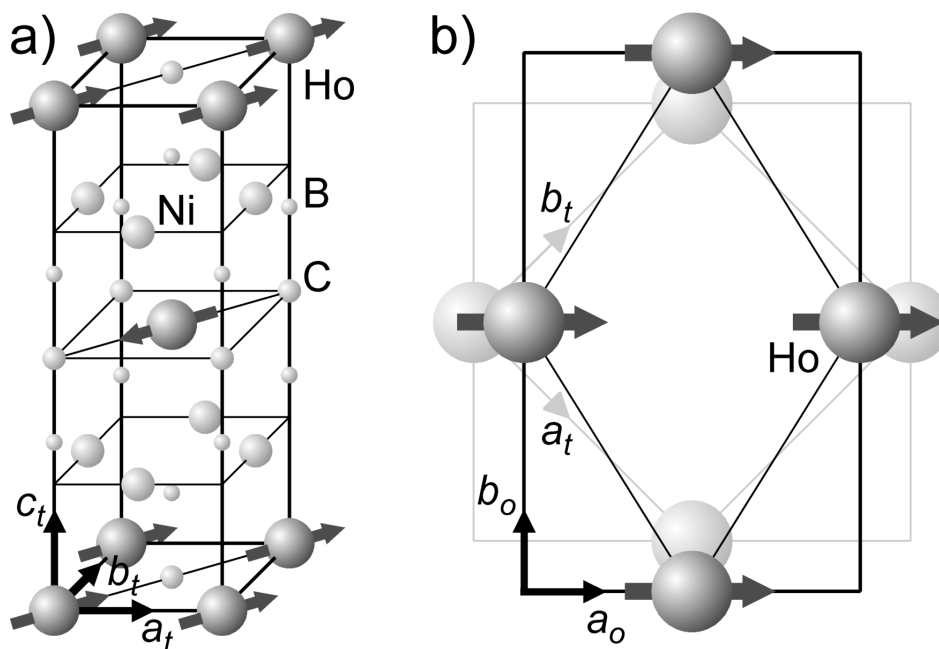


Abb. 33: a) Kristallstruktur [56] und kommensurable c -Achsen-modulierte magnetische Struktur [96] von $HoNi_2B_2C$. Die Pfeile symbolisieren die Richtung der Ho^{3+} -Momente in den ab -Ebenen. b) Verzerrung der quadratischen $a_t b_t$ -Grundfläche der tetragonalen Elementarzelle zur neuen orthorhombischen Elementarzelle mit rechteckiger $a_o b_o$ -Grundfläche mit doppeltem Flächeninhalt.

Dieses Verhalten kann mittels einer magnetisch induzierten Gitterverzerrung erklärt werden: Eine Stauchung der tetragonalen Elementarzelle entlang der [110]-Richtung verbunden mit einer Streckung senkrecht dazu entlang der $\bar{1}\bar{1}0$ -Richtung führt zur Symmetriebrechung. Wie in Abb. 33 dargestellt ist, wird die ursprünglich tetragonale Elementarzelle mit der Raumgruppe $I 4/mmm$ zu einer um 45° gedrehten orthorhombischen Elementarzelle mit der Raumgruppe

$F mmm$ und doppeltem Elementarzellenvolumen verzerrt. Auf Grund der gebrochenen tetragonalen Symmetrie führt das Auftreten von Domänen oder Kristalliten, in denen die Verzerrung der **ab**-Ebenen senkrecht zueinander ist, zum Aufspalten ausgewählter Reflexe.

Die Frage, ob das Gitter entlang der Orientierungsrichtung der magnetischen Ho^{3+} -Momente gestaucht oder gestreckt wird, kann durch Diffraktionsexperimente nicht geklärt werden. Aus Magnetostruktionsmessungen an Einkristallen in $[110]$ -Richtung kann jedoch ein Hinweis abgeleitet werden: Nach einer Abkühlung unter die Ordnungstemperatur für den antiferromagnetischen Grundzustand bilden sich Domänen heraus, in denen die Ho^{3+} -Momente antiparallel entweder in Meßrichtung, d. h. entlang $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$, oder senkrecht dazu, d. h. entlang $[\bar{1}10]$ und $[1\bar{1}0]$, ausgerichtet sind. Für einen unberührten Kristall kann bei Abkühlung ohne Magnetfeld angenommen werden, daß die Anzahl der Domänen für die beiden unterschiedlichen Momentrichtungen gleich ist. Die Gitterverzerrung in den einzelnen Domänen hebt sich somit für den gesamten Kristall auf. Wird nun ein ausreichend hohes Magnetfeld in $[110]$ -Richtung angelegt, sind alle Ho^{3+} -Momente ferromagnetisch entlang $[110]$ ausgerichtet. Es wird eine Reduzierung der Kristalllänge in Meßrichtung beobachtbar sein, falls entsprechend Abb. 33b) die magneto-elastischen Effekte eine Stauchung des Gitters in der Orientierungsrichtung der Ho^{3+} -Momente bewirken. C. SIERKS und Mitarbeiter [164] führten Magnetostruktionsmessungen an $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen durch, in denen bei tiefen Temperaturen die gleiche antiferromagnetische Ordnung wie in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ auftritt. Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes von 3 T in $[110]$ -Richtung führt im induzierten ferromagnetischen Zustand zu einer Reduzierung der Länge des Kristalls in dieser Richtung um 0.5 %. Nach Abschalten des äußeren Magnetfeldes bleibt eine Längenabnahme von 0.1 % gegenüber dem ursprünglichen Zustand bestehen. Unter der Annahme, daß nach dieser Prozedur die Anzahl der Domänen mit einer Momentorientierung parallel zur Meßrichtung größer ist als die Anzahl der Domänen mit senkrechter Momentorientierung, kann aus beiden experimentellen Ergebnissen geschlossen werden, daß das Gitter in der Momentrichtung gestaucht wird. Dies entspricht der Darstellung in Abb. 33b). Werden die magneto-elastischen Effekte durch Kristallfeldeffekte hervorgerufen, wird die Richtung der magneto-elastischen Verzerrung für $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gleich sein [165], da der für die Richtung der Verzerrung bestimmende STEVENS-Faktor α für Dy^{3+} - und Ho^{3+} -Ionen das gleiche negative Vorzeichen besitzt [166].

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit des in Abb. 31b) dargestellten (220)-Reflexes mit den in Abb. 31a) dargestellten Reflexen, die den drei magnetischen Strukturen zugeordnet

werden können, führt zu dem Ergebnis, daß die Gitterverzerrung an die Existenz der kommensurablen c -Achsen-modulierten Struktur τ_1 gekoppelt ist. Ob die beiden inkommensurablen magnetischen Strukturen τ_2 und τ_3 zu einer Gitterverzerrung führen, kann in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ auf Grund der Koexistenz dieser beiden magnetischen Strukturen mit der τ_1 -Struktur und der begrenzten Geräteauflösung nicht geklärt werden. Dieses Problem kann behoben werden, indem durch eine partielle Substitution von Holmium mit Yttrium bzw. Dysprosium als auch durch eine Veränderung der Stöchiometrie das magnetische Verhalten modifiziert wird und die Auswirkungen auf die Gitterverzerrung beobachtet werden. Entsprechende Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

6.2 Magneto-elastische Effekte in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ ($\text{R}' = \text{Y, Dy}$)

Entsprechend den Ausführungen in den Kapiteln 4 und 5 wird in $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben mit $\text{R}' = \text{Y, Dy}$ die Ausprägung der drei magnetischen Strukturen sowohl hinsichtlich ihrer Stärke als auch ihres Temperaturganges in Abhängigkeit von x und y verändert. Somit kann durch geeignete Auswahl der Proben und Untersuchungstemperaturen der Einfluß der einzelnen magnetischen Strukturen auf die Gitterverzerrung separiert werden.

Durch die partielle Substitution von Holmium durch Yttrium wird hauptsächlich die Ausprägung der magnetischen Strukturen bei tiefen Temperaturen verändert. Wie in Abb. 34 zu erkennen ist, wird bei $T = 1.5 \text{ K}$ in der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe die kommensurable c -Achsen-modulierte Struktur τ_1 und in der $\text{Ho}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe die inkommensurable c -Achsen-modulierte Struktur τ_2 beobachtet. Während für die $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe der (220)-Reflex eine deutliche Aufspaltung zeigt, entspricht die Form des (220)-Reflexes für die $\text{Ho}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe der Auflösungsfunktion des Gerätes in diesem Winkelbereich. Diese Korrelation läßt den Schluß zu, daß im Gegensatz zur τ_1 -Struktur die τ_2 -Struktur nicht zu einer globalen Gitterverzerrung führt. Dies wird durch das Verhalten der $\text{Ho}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe bestätigt, für die beide c -Achsen-modulierte Strukturen und eine starke Verbreiterung des (220)-Reflexes nachgewiesen werden. Auf Grund der begrenzten Geräteauflösung kann jedoch nicht entschieden werden, ob die Existenz mehrerer Reflexe oder die Verbreiterung eines einzelnen Reflexes zur beobachteten Reflexform führen. Um sicherzustellen, daß die veränderte Ausprägung der c -Achsen-modulierten magnetischen Strukturen zur Modifizierung der magneto-elastischen Effekte führt und nicht die durch die partielle Substitution am Holmium-Platz eingebrachte

Unordnung, wurde zusätzlich die bereits im Abschnitt 5.5 beschriebene $\text{Ho}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe untersucht, die eine vergleichbare Unordnung wie die $\text{Ho}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe besitzt.

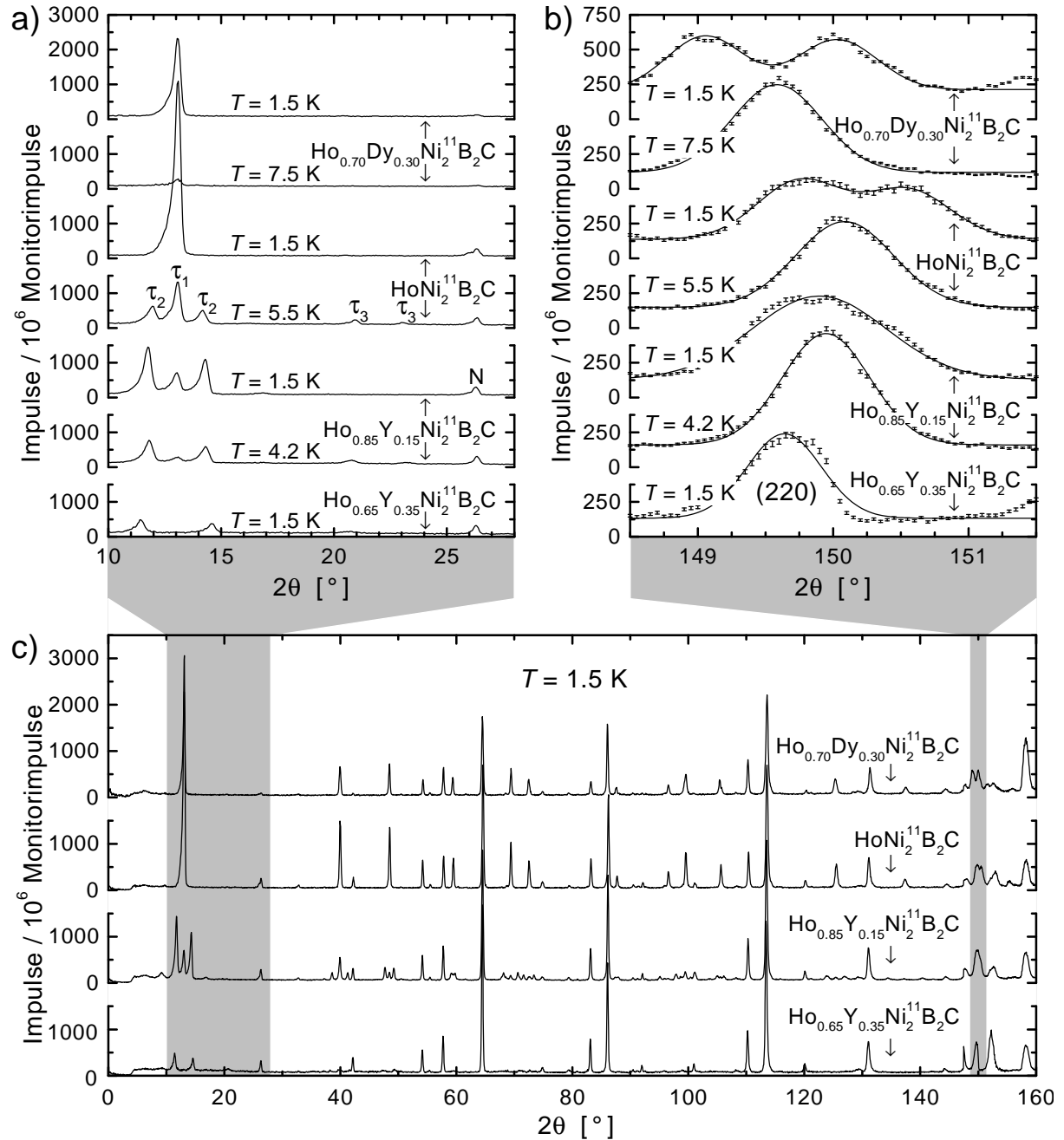


Abb. 34: Neutronendiffraktogramme von polykristallinen $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben ($\text{R}' = \text{Y}, \text{Dy}$) bei verschiedenen Temperaturen T (Experiment D2B am ILL Grenoble, Betrieb mit höchster Auflösung, $\lambda = 0.24$ nm). a) Ausschnitte bei niedrigen Beugungswinkeln 2θ mit gekennzeichneten magnetischen (τ_1, τ_2, τ_3) und nuklearen Reflexen (N). b) Aufspaltung bzw. Verbreiterung des (220)-Reflexes. c) Vollständige Diffraktogramme bei $T = 1.5$ K.

Bei $T = 1.5$ K wird ausschließlich die τ_1 -Struktur beobachtet. Diese ist mit einer Aufspaltung des (220)-Reflexes verbunden. Der Wert von 0.0026 für die relative Reflexaufspaltung entspricht nahezu exakt dem erwarteten Betrag von 0.00235 bei linearer Interpolation zwischen den Werten von 0.0019 für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und 0.0034 für $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [167]. Die Unordnung am Seltenerd-Platz scheint somit unerheblich für die magneto-elastischen Effekte.

Der Unterschied in den magneto-elastischen Effekten der beiden c -Achsen-modulierten Strukturen kann anhand folgender Überlegungen plausibel gemacht werden: In beiden Fällen sind die Ho^{3+} -Momente innerhalb einer ab -Ebene ferromagnetisch ausgerichtet. Die magneto-elastischen Wechselwirkungen führen zu einem Energiegewinn bei einer Stauchung der ab -Ebene in der Momentrichtung und einer Streckung senkrecht dazu. Bei der τ_1 -Struktur sind die Ho^{3+} -Momente benachbarter ab -Ebenen antiparallel ausgerichtet. Somit wird für alle ab -Ebenen die gleiche Verzerrung erzwungen, da für sie nur die Richtung und nicht der Richtungssinn der Momente wesentlich ist. Es ist eine globale Gitterverzerrung beobachtbar. Im Gegensatz hierzu verändert sich für die inkommensurable spiralförmige τ_2 -Struktur die Richtung der Ho^{3+} -Momente zwischen den ab -Ebenen kontinuierlich um jeweils 165° . Falls in den einzelnen ab -Ebenen eine Verzerrung erzwungen würde, müßte ihre Richtung ebenfalls entsprechend variieren. Somit würden in einem Kristallit ab -Ebenen existieren, deren Verzerrungen senkrecht zueinander wären. Dies schließt sich makroskopisch aus. Die τ_2 -Struktur ist demzufolge nicht mit einer globalen Gitterverzerrung verbunden.

Die Untersuchung magneto-elastischer Effekte für die inkommensurable a -Achsen-modulierte Struktur τ_3 wird dadurch erschwert, daß sie für alle untersuchten Proben nur in Koexistenz mit mindestens einer der beiden c -Achsen-modulierten Strukturen auftritt. Die stärkste Ausprägung der τ_3 -Struktur wird entsprechend den Erläuterungen in Kapitel 4 für eine $\text{HoNi}_{2.1}^{11}\text{B}_{1.9}\text{C}$ -Probe beobachtet. Für diese Probe führt ein Vergleich hochauflösender Neutronendiffraktogramme bei $T = 4.5$ K mit dem größten Anteil der τ_3 -Struktur und bei $T = 15$ K im paramagnetischen Zustand zu dem Ergebnis, daß durch die magnetische Ordnung keine wesentlichen Veränderungen der nuklearen Reflexe erzwungen werden. In Abb. 35 wird das anhand von vier ausgewählten Reflexen für charakteristische Raumrichtungen veranschaulicht. Allgemein konnte für keine der untersuchten $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_{2-y}^{11}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben mit $R' = \text{Y, Dy}$ eine Gitterverzerrung in Kombination mit der Existenz der τ_3 -Struktur beobachtet werden.

Als Ergebnis der hier vorgestellten Untersuchungen ergibt sich für das System der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen, daß von den drei koexistierenden magnetischen Strukturen nur die kommen-

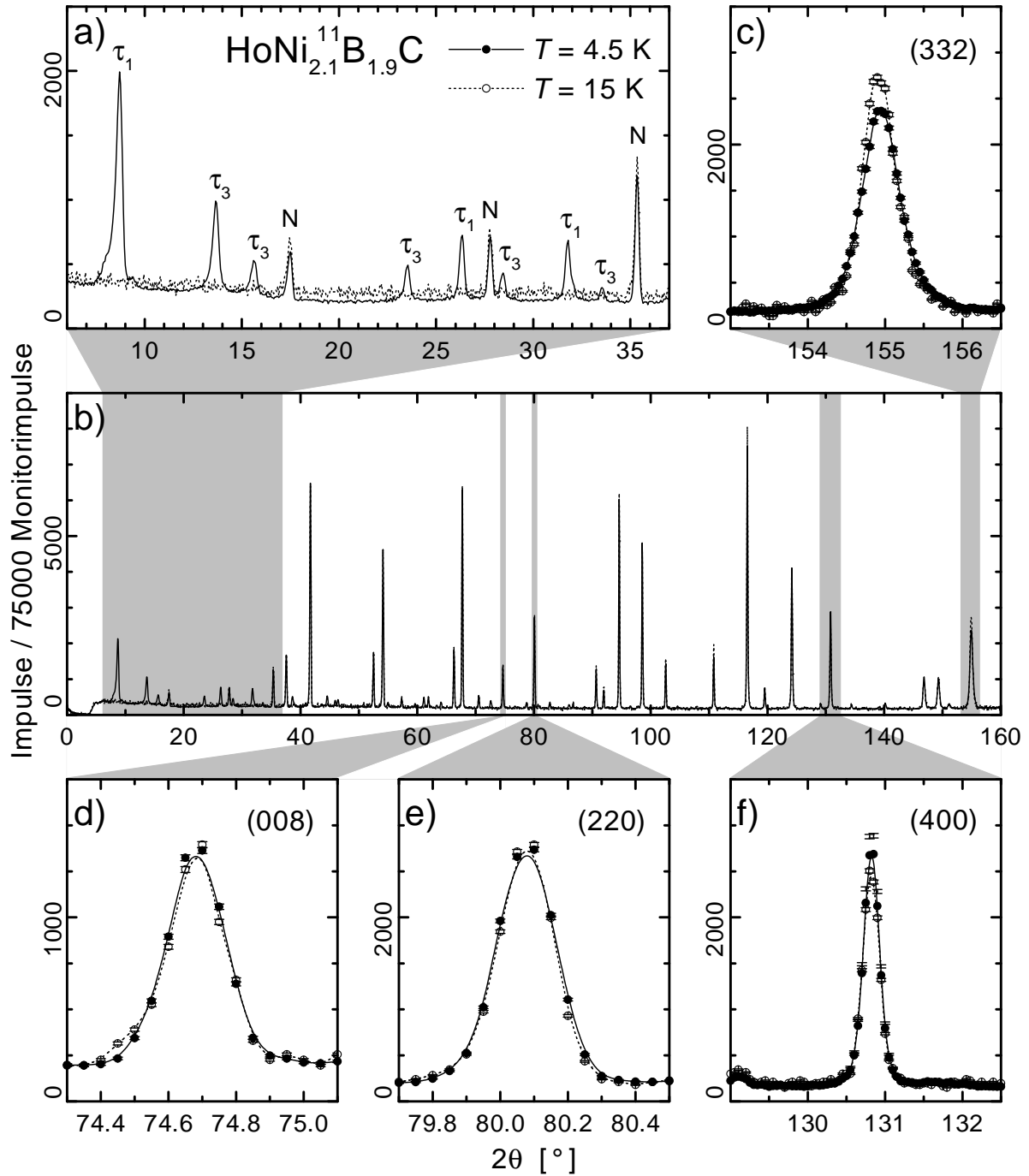


Abb. 35: Neutronendiffraktogramme einer polykristalline $\text{HoNi}_{2.1}\text{B}_{1.9}\text{C}$ -Probe bei einer Temperatur von $T = 4.5 \text{ K}$ bzw. $T = 15 \text{ K}$ (Experiment D2B am ILL Grenoble, Betrieb mit höchster Auflösung, $\lambda = 0.16 \text{ nm}$). a) Ausschnitte bei niedrigen Beugungswinkeln 2θ mit gekennzeichneten magnetischen (τ_1 , τ_3) und nuklearen Reflexen (N). b) Vollständige Diffraktogramme. c), d), e) bzw. f) Ausschnitte in der Umgebung der (332) -, (008) -, (220) - bzw. (400) -Reflexe.

surable c -Achsen-modulierte Struktur τ_1 zu einer mittels Neutronendiffraktion nachweisbaren Gitterverzerrung führt. Dies läßt den Schluß zu, daß für das Entstehen einer magnetisch induzierten Gitterverzerrung der kollineare Charakter dieser magnetischen Ordnung, d. h. die parallele bzw. antiparallele Ausrichtung der Ho^{3+} -Momente, eine notwendige Voraussetzung ist.

6.3 Magneto-elastische Effekte in $TbNi_2B_2C$

N. TSUYA und Mitarbeiter [168] schätzen die Stärke der magneto-elastischen Effekte der schweren Seltenen Erden unter Berücksichtigung der Kristallfeldeffekte und der Modifizierung der elektrischen Feldverteilung durch die verzerrte Ladungsdichteverteilung der Leitungselektronen qualitativ ab. Für Terbium werden die größten magneto-elastischen Kopplungskonstanten angegeben. Unter der Annahme, daß die magneto-elastischen Effekte in RNi_2B_2C -Verbindungen durch die gleichen Wechselwirkungen bestimmt werden, kann somit für $TbNi_2B_2C$ die stärkste Ausprägung dieser Effekte erwartet werden. Dem steht jedoch entgegen, daß der Propagationsvektor für die antiferromagnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen ähnlich dem Propagationsvektor τ_3 der inkommensurablen a -Achsen-modulierten Struktur in $HoNi_2B_2C$ ist, für die keine Gitterverzerrung nachgewiesen wird. Somit bekommen die im folgenden vorgestellten hochauflösenden Neutronenbeugungsexperimente einer polykristallinen $TbNi_2^{11}B_2C$ -Probe einen besonderen Stellenwert bei der Aufklärung magneto-elastischer Effekte in der Reihe der RNi_2B_2C -Verbindungen.

Wie im Abschnitt 3.3 erläutert, ordnet $TbNi_2^{11}B_2C$ bei tiefen Temperaturen in einer inkommensurablen antiferromagnetischen Ordnung mit dem Propagationsvektor $(0.545\ 0\ 0)$. Die longitudinal amplitudenmodulierte magnetische Ordnung zeigt ein SQUARING-UP-Verhalten. Dabei sind die Amplituden der Tb^{3+} -Momente nicht mehr sinusmoduliert, sondern jedes Tb^{3+} -Ion trägt das volle magnetische Moment. Dies führt im Neutronendiffraktogramm zur Erzeugung magnetischer Reflexe dritter und fünfter Ordnung, die in Abb. 36 durch 3τ und 5τ gekennzeichnet sind.

Bei $T = 1.5\ K$ wird zusätzlich für eine große Anzahl nuklearer Reflexe eine Aufspaltung oder Verbreiterung beobachtet. Die größte Aufspaltung weist der (400) -Reflex auf. Dagegen bleibt die Form der (220) -, (008) - und (332) -Reflexe nahezu unverändert. Allgemein zeigen $(hh0)$ -, $(00l)$ - und (hhl) -Reflexe keine signifikanten Formveränderungen, während die stärksten Abweichungen von der normalen Reflexform bei den $(h00)$ -Reflexen auftreten.

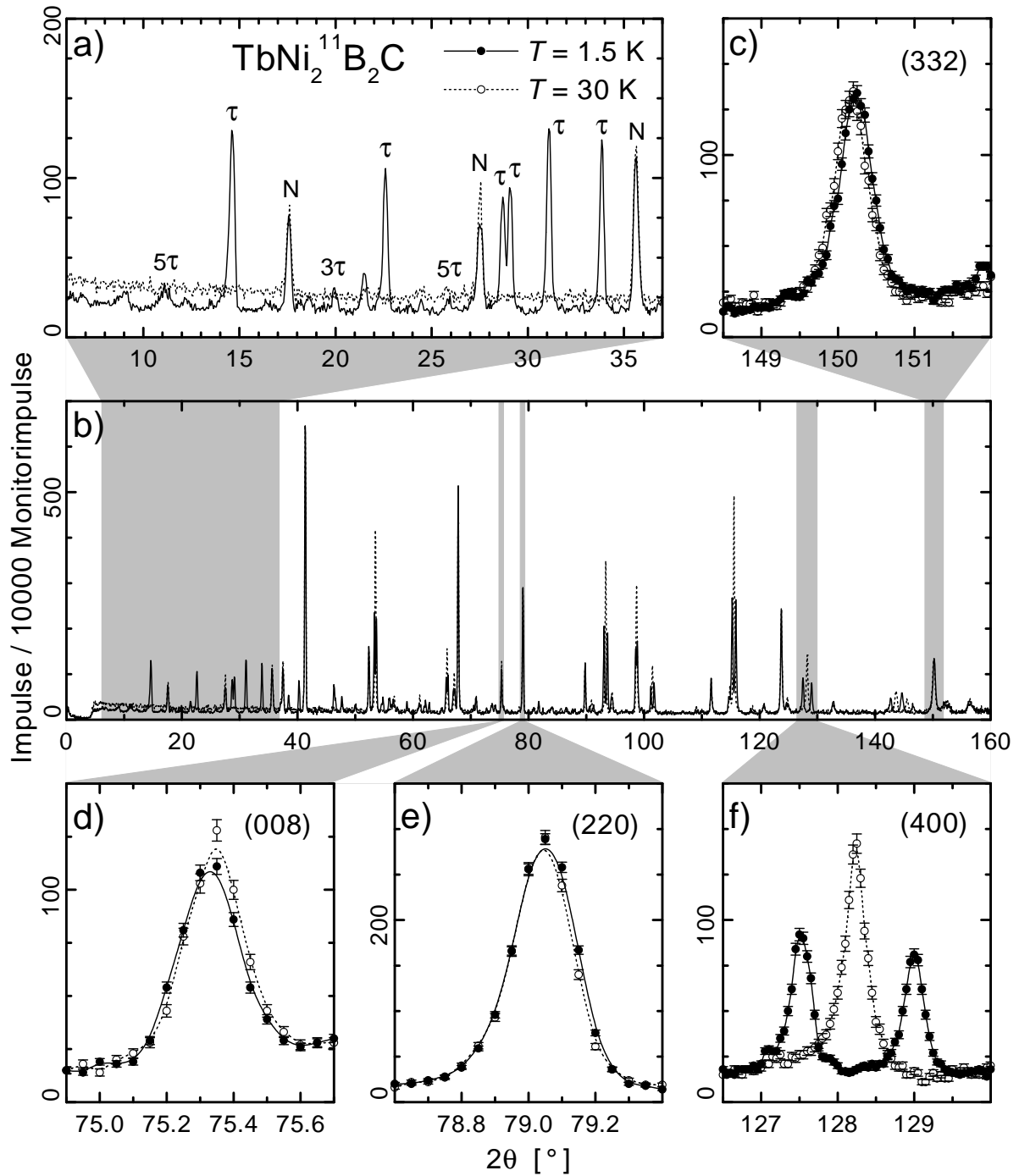


Abb. 36: Neutronendiffraktogramme einer polykristallinen $\text{TbNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe bei einer Temperatur von $T = 1.5 \text{ K}$ bzw. $T = 30 \text{ K}$ (Experiment D2B am ILL Grenoble, Betrieb mit höchster Auflösung, $\lambda = 0.16 \text{ nm}$). a) Ausschnitte bei niedrigen Beugungswinkeln 2θ mit gekennzeichneten magnetischen (τ) und nuklearen Reflexen (N). b) Vollständige Diffraktogramme. c), d), e) bzw. f) Ausschnitte in der Umgebung der (332)-, (008)-, (220)- bzw. (400)-Reflexe.

Analog zur $HoNi_2B_2C$ -Verbindung kann dieses Verhalten mit einer magnetisch induzierten Gitterverzerrung erklärt werden. Ihre Richtung ist jedoch verschieden von der im Abschnitt 6.1 beschriebenen für $HoNi_2B_2C$: Für $TbNi_2B_2C$ ist die Elementarzelle entlang der a -Richtung gestreckt und senkrecht dazu entlang der b -Richtung gestaucht. Dadurch wird die vierzählige Symmetrie in c -Richtung gebrochen und die zuvor tetragonale Raumgruppe $I 4/mmm$ zur orthorhombischen Raumgruppe $I mmm$ reduziert. Die Kristallstruktur wird in beiden Fällen jedoch mit der gleichen Elementarzelle beschrieben.

Aus Neutronendiffraktogrammen mit schrittweise ansteigender Temperatur wurde durch Auswertung der Intensität der magnetischen Reflexe erster Ordnung und unter Verwendung des in Abschnitt 3.3 beschriebenen magnetischen Strukturmodells die Temperaturabhängigkeit des geordneten magnetischen Momentes der Tb^{3+} -Ionen bestimmt. In dem in Abb. 37a) dargestellten Kurvenverlauf ist die deutliche Ausprägung der magnetischen Ordnung unterhalb der in den Arbeiten [96, 130] angegebenen antiferromagnetischen Ordnungstemperatur $T_N = 15$ K zu erkennen. Der Betrag des geordneten Tb^{3+} -Momentes nimmt vom Sättigungswert von $8.2 \mu_B$ bei tiefen Temperaturen auf einen Wert von $3 \mu_B$ bei T_N ab. Erstaunlicherweise bleibt der Wert bis zu einer Temperatur von 17.5 K auf diesem Niveau, bevor er bei einer Temperatur von 19 K auf Null abfällt. Die magnetischen Reflexe weisen in diesem Temperaturbereich lediglich eine geringe Verbreiterung auf, was auf eine weiterhin langreichweitige magnetische Ordnung hinweist. Eine Wiederholung des Experimentes mit kleineren Temperaturschritten bestätigt dieses Ergebnis, das in ähnlicher Form auch in den Experimentdaten anderer Arbeitsgruppen gefunden werden kann [96]. Im Kapitel 9 werden weitergehende Untersuchungen zur Aufklärung dieses bisher unverstandenen Phänomens vorgeschlagen.

Unterhalb T_N treten die durch die magneto-elastischen Effekte hervorgerufenen Reflexaufspaltungen und -verbreiterungen auf. In Abb. 37 sind die aus der Lage der (400)- und (040)-Reflexe bestimmten Gitterkonstanten a und b sowie die orthorhombische Gitterverzerrung $a/b - 1$ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Sowohl die Werte als auch deren Gang mit der Temperatur sind in exzellenter Übereinstimmung mit den mittels Röntgendiffraktion an Einkristallen gewonnenen Ergebnissen von C. SONG und Mitarbeitern [169]. Bereits im Temperaturverlauf des geordneten magnetischen Momentes der Tb^{3+} -Ionen und der orthorhombischen Gitterverzerrung ist eine klare Korrelation zu erkennen. Auf Grund der simultanen Bestimmung dieser Größen im Neutronenbeugungsexperiment können beide direkt gegeneinander aufgetragen werden, ohne den Nachteil des sonst notwendigen Abgleiches der

Temperaturskalen verschiedener Experimente an meist verschiedenen Proben oder Probesteilen in Kauf nehmen zu müssen [163, 169].

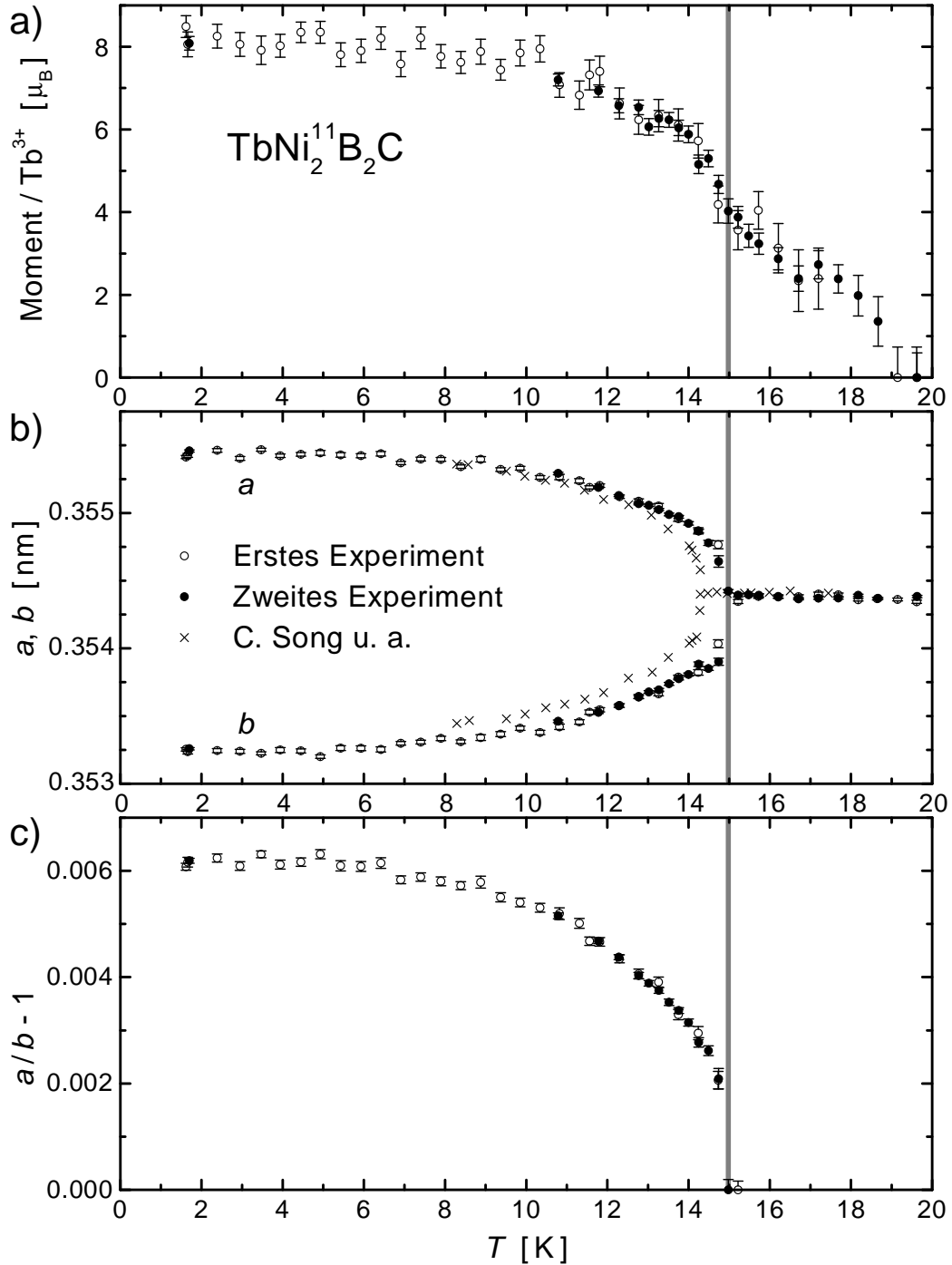


Abb. 37: a) Geordnetes magnetisches Moment von $\text{TbNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$. b) Gitterkonstanten a und b . Die Kreuze symbolisieren Daten von C. SONG und Mitarbeitern [169] aus Röntgenbeugungsexperimenten. c) Orthorhombische Gitterverzerrung $a/b - 1$. Die graue Linie dient nur der Orientierung.

In Abb. 38 ist ersichtlich, daß die Gitterverzerrung proportional zum Quadrat des geordneten Tb^{3+} -Momentes ist. Dies ist in Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten zu magneto-elastischen Effekten der schweren Seltenen Erden: Die reine elastische Energie hängt quadratisch von der Verzerrung ab [170, 171]. Die magneto-elastischen Energiebeiträge werden in erster Näherung durch lineare Terme in bezug auf die Verzerrung und durch Terme zweiter und höherer Ordnungen in bezug auf das geordnete magnetische Moment bzw. die lokale Magnetisierung beschrieben [95, 165, 172]. Es wird betont, daß im Allgemeinen die quadratischen Terme dominieren [168]. Aus der Minimierung der Gesamtenergie ergibt sich die beobachtete Proportionalität der Gitterverzerrung zum Quadrat des geordneten magnetischen Momentes.

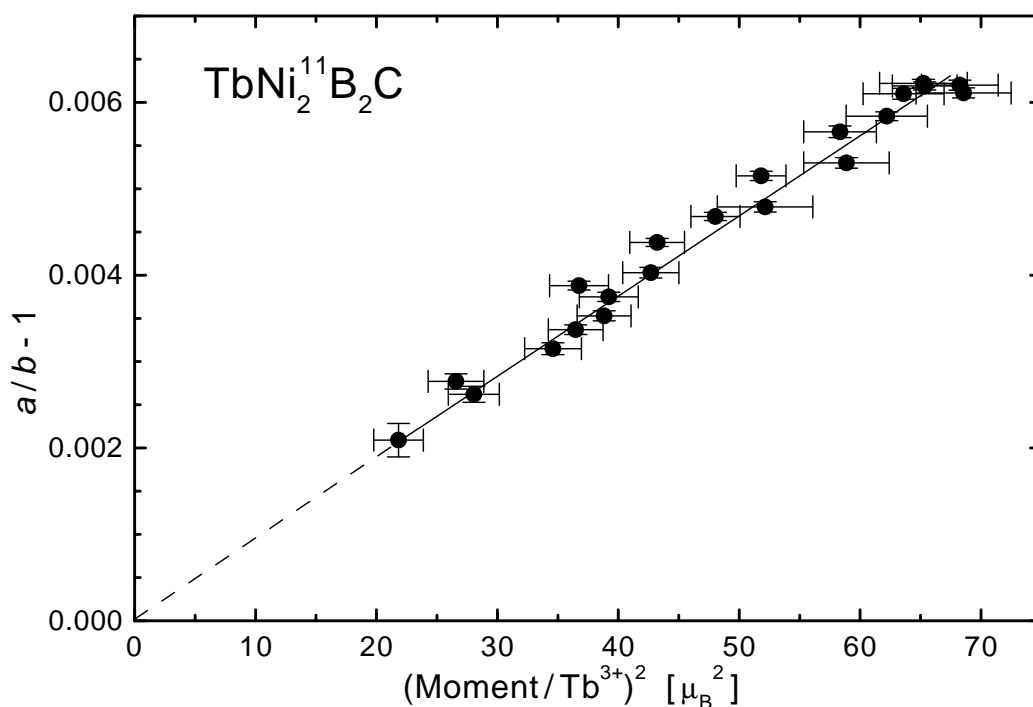


Abb. 38: Orthorhombische Gitterverzerrung $a/b - 1$ aufgetragen gegen das Quadrat des geordneten magnetischen Momentes der Tb^{3+} -Ionen in $TbNi_2^{11}B_2C$.

Die klare Korrelation zwischen Gitterverzerrung und geordnetem Tb^{3+} -Moment bestätigt letztendlich noch einmal die Interpretation der Gitterverzerrung als magnetisch induziert. Dies bedeutet auch, daß im Gegensatz zu $HoNi_2B_2C$ in $TbNi_2B_2C$ die inkommensurable a -Achsenmodulierte antiferromagnetische Struktur magnetostruktiv wirkt. $ErNi_2B_2C$ ordnet magnetisch ebenfalls mit einer Modulation in a -Richtung. Um zu entscheiden, welches Strukturmerkmal für die Herausbildung magneto-elastischer Effekte entscheidend ist, wurden analoge Experimente auch an einer $ErNi_2^{11}B_2C$ -Probe durchgeführt. Sie werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

6.4 Magneto-elastische Effekte in $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$

In $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ordnen die magnetischen Momente der Er^{3+} -Ionen entsprechend den Darstellungen in Abschnitt 3.3 in einer inkommensurablen antiferromagnetischen Struktur. Die Momentamplituden sind transversal moduliert im Gegensatz zur longitudinalen Modulation in $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Das heißt, die Er^{3+} -Momente liegen in \mathbf{b} -Richtung und ihre Amplituden variieren entsprechend dem Propagationsvektor $(0.553\ 0\ 0)$ senkrecht dazu. Neben den magnetischen Reflexen erster Ordnung sind in dem in Abb. 39 dargestellten Neutronendiffraktogramm bei $T = 1.5\ \text{K}$ auch magnetische Reflexe dritter Ordnung nachweisbar. Deren Intensitäten sind jedoch deutlich niedriger als die für $\text{TbNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$, was zusammen mit den unter der Nachweisgrenze liegenden Intensitäten von magnetischen Reflexen fünfter und höherer Ordnung darauf hindeutet, daß das SQUARING-UP-Verhalten der inkommensurablen antiferromagnetischen Ordnung in $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ nur unvollständig ausgeprägt ist.

Der magnetisch geordnete Zustand ist mit einer Aufspaltung bzw. Verbreiterung von mehreren nuklearen Reflexe verknüpft, deren Auswahl dieselbe wie die im vorhergehenden Abschnitt für $\text{TbNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ beschriebene ist. Demzufolge ist für beide Verbindungen die Richtung der magnetisch induzierten Gitterverzerrung gleich. Die Frage, ob das Gitter entlang der \mathbf{a} -Richtung und somit in Richtung des Propagationsvektors τ gestreckt wird und senkrecht dazu entlang der \mathbf{b} -Richtung gestaucht wird, oder ob der umgekehrte Fall eintritt, wurde von C. DETLEFS und Mitarbeitern [173] mittels hochauflösender nichtresonanter magnetischer Röntgenbeugung an einem $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristall anhand folgenden Experimentes geklärt: Die magnetisch induzierte Gitterverzerrung bricht die tetragonale Symmetrie. Es bilden sich in einem Einkristall zwei Klassen von Domänen aus, in denen die nun nicht mehr äquivalenten \mathbf{a} - und \mathbf{b} -Richtungen miteinander vertauscht sind. Somit liegen das magnetische Reflexpaar $(2\ 0\ 0) - \tau$ und $(2\ 0\ 0) + \tau$ und der nukleare $(2\ 0\ 0)$ -Reflex der einen Domänenklasse sowie der $(0\ 2\ 0)$ -Reflex der anderen Domänenklasse im reziproken Bezugssystem des Experimentes auf einer Geraden. Auf Grund der orthorhombischen Gitterverzerrung sind die Positionen der beiden nuklearen Reflexe nicht identisch. Ihre Zuordnung zu den zwei Domänenklassen ist im Experiment zunächst nicht offensichtlich. Durch einen Vergleich der beiden Reflexpositionen mit der aus der Lage des magnetischen Reflexpaares $(2\ 0\ 0) - \tau$ und $(2\ 0\ 0) + \tau$ berechneten Position des $(2\ 0\ 0)$ -Reflexes kann jedoch entschieden werden, welcher der beiden nuklearen Reflexe zu dem magnetischen Reflexpaar gehört und somit der $(2\ 0\ 0)$ -Reflex ist. Aus der relativen Lage zu dem anderen

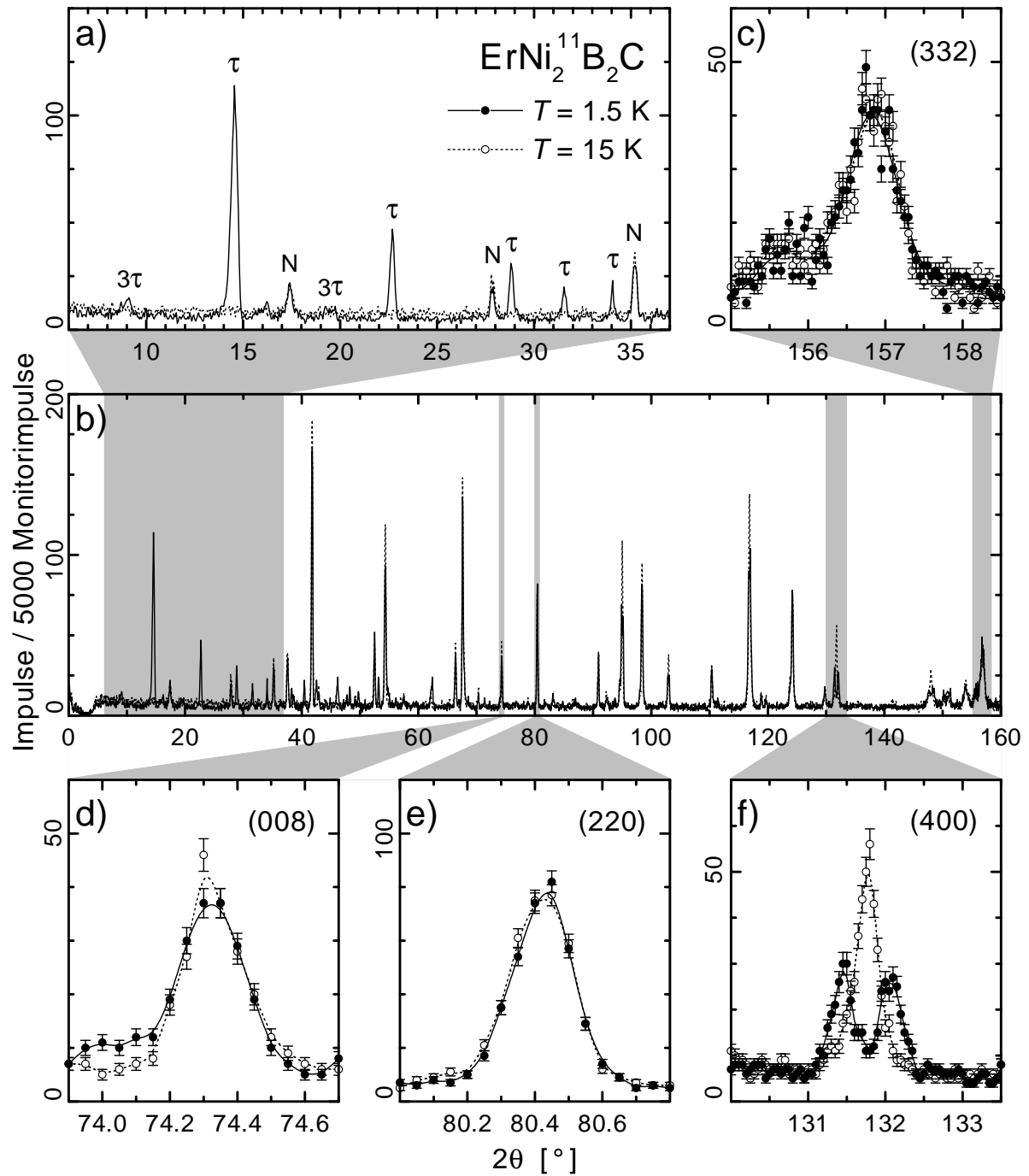


Abb. 39: Neutronendiffraktogramme einer polykristallinen $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe bei einer Temperatur von $T = 1.5\text{ K}$ bzw. $T = 15\text{ K}$ (Experiment D2B am ILL Grenoble, Betrieb mit höchster Auflösung, $\lambda = 0.16\text{ nm}$). a) Ausschnitte bei niedrigen Beugungswinkeln 2θ mit gekennzeichneten magnetischen (τ) und nuklearen Reflexen (N). b) Vollständige Diffraktogramme. c), d), e) bzw. f) Ausschnitte in der Umgebung der (332)-, (008)-, (220)- bzw. (400)-Reflexe.

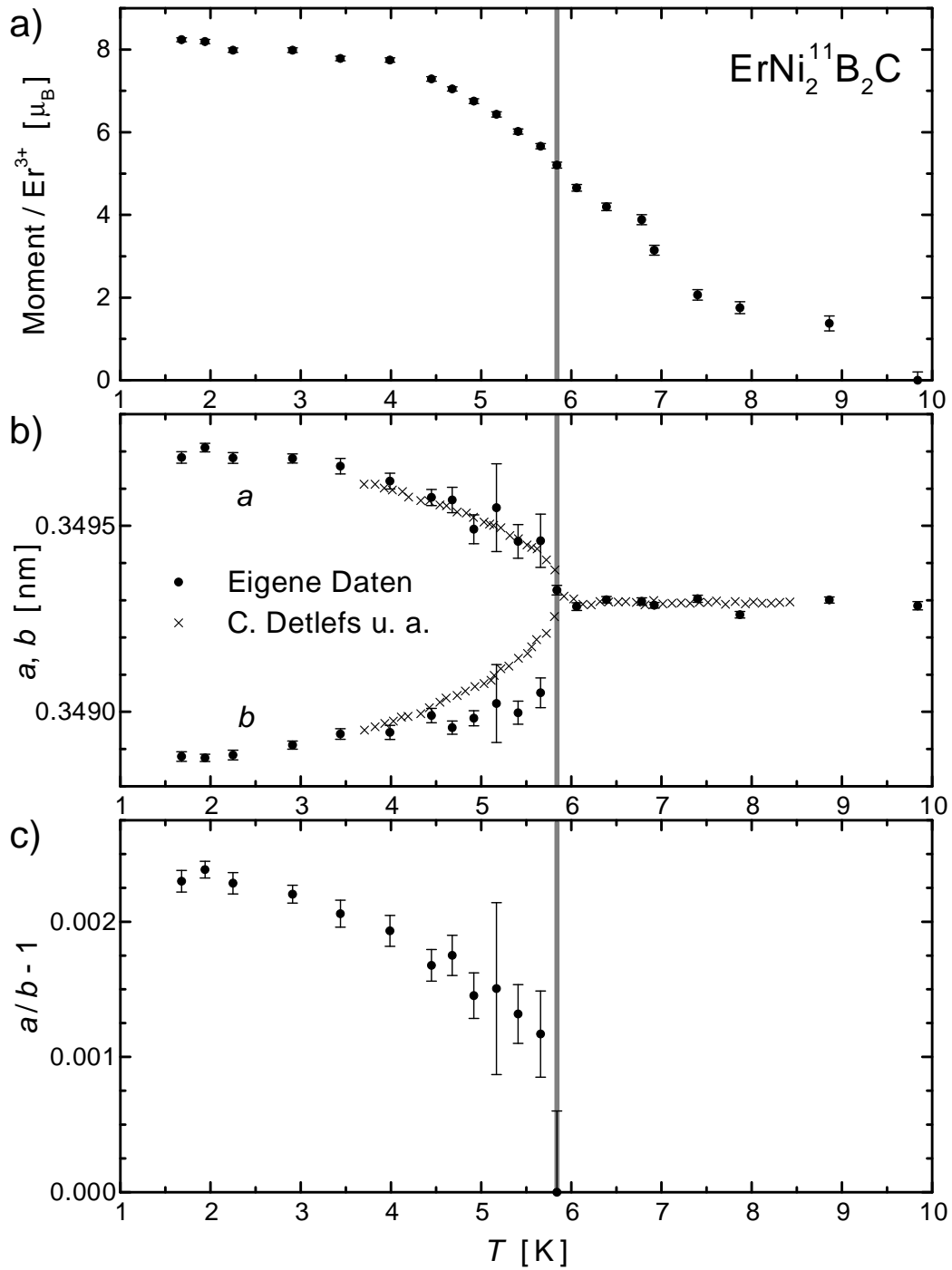


Abb. 40: a) Geordnetes magnetisches Moment von $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$. b) Gitterkonstanten a und b . Die Kreuze symbolisieren Daten von C. DETLEFS und Mitarbeitern [163] aus Röntgenbeugungsexperimenten. c) Orthorhombische Gitterverzerrung $a/b - 1$. Die graue Linie dient nur der Orientierung.

nuklearen Reflex kann geschlossen werden, ob das Gitter in a -Richtung parallel zum Propagationsvektor τ gestreckt oder gestaucht wird. Aus dem Experiment ergibt sich für $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ eine

Streckung in a -Richtung. Die Auflösung des hier vorgestellten Neutronenbeugungsexperimentes an einer polykristallinen $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe ist zu gering für eine vergleichbare Auswertung. Für $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ ist der Grad der Formveränderung der Reflexe deutlich geringer gegenüber dem für $\text{TbNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$. Dies bedeutet, daß in $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ der Betrag der magnetisch induzierten Gitterverzerrung und somit auch die Stärke der magneto-elastischen Effekte geringer sind als in $\text{TbNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$, was sich in der in Abb. 40 dargestellten Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten a und b und der aus ihnen ermittelten orthorhombischen Gitterverzerrung $a/b - 1$ widerspiegelt. Sowohl die Werte als auch der Kurvenverlauf stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der von C. DETLEFS und Mitarbeitern [163] durchgeführten Beugungsexperimente mittels Synchrotronstrahlung an einem $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristall überein.

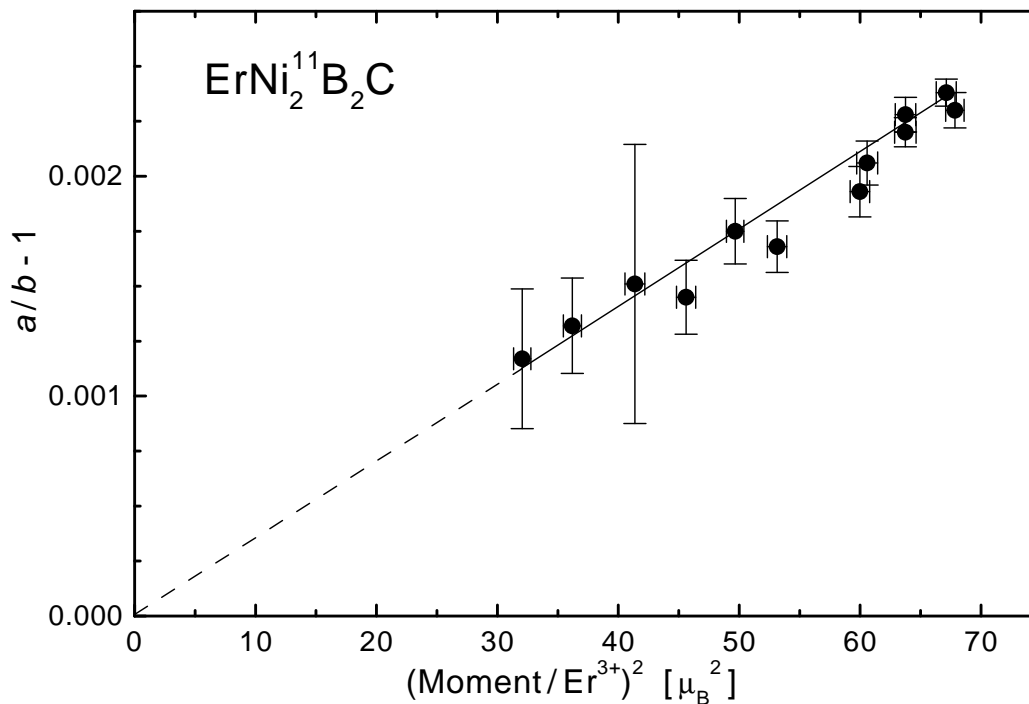


Abb. 41: Orthorhombische Gitterverzerrung $a/b - 1$ aufgetragen gegen das Quadrat des geordneten magnetischen Momentes der Er^{3+} -Ionen in $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$.

Der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der strukturellen Parameter mit der des geordneten magnetischen Momentes der Er^{3+} -Ionen ergibt für $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ qualitativ das gleiche Bild wie für $\text{TbNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$: Unterhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur $T_N = 6 \text{ K}$ [127, 174] korreliert die orthorhombische Gitterverzerrung mit der vollen Ausprägung der magnetischen Ordnung. Oberhalb T_N ist keine Gitterverzerrung mehr nachweisbar, die Er^{3+} -Momente sind jedoch bis zu einer Temperatur von 9 K noch teilweise magnetisch geordnet. Die experimen-

tellen Daten anderer Arbeitsgruppen [98, 163] bestätigen diese Beobachtungen. Anhand Abb. 41 kann geschlossen werden, daß im Bereich der zur Verfügung stehenden Daten die Gitterverzerrung proportional zum Quadrat des geordneten Er^{3+} -Momentes ist.

6.5 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten $\text{R}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ und Er kann in bezug auf magneto-elastische Effekte zunächst folgende allgemeine Aussage getroffen werden: Magnetisch induzierte Gitterverzerrungen lassen sich für kollineare magnetische Strukturen nachweisen, bei denen die magnetischen Momente der R^{3+} -Ionen parallel bzw. antiparallel ausgerichtet sind. In $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ trifft dies für die kommensurable c -Achsen-modulierte τ_1 -Struktur zu. Im Gegensatz dazu ist die inkommensurable c -Achsen-modulierte τ_2 -Struktur als nicht-kollineare antiferromagnetische Ordnung mit einer spiralförmigen Ausrichtung der Ho^{3+} -Momente nicht an eine Gitterverzerrung gekoppelt. Für die inkommensurable a -Achsen-modulierte τ_3 -Struktur werden ebenfalls keine magneto-elastischen Effekte beobachtet. Die kollinearen magnetischen Ordnungen in $\text{TbNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ und $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ mit Propagationsvektoren ähnlich dem der τ_3 -Struktur in $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ führen wiederum zu Gitterverzerrungen. Eine mögliche Interpretation besteht darin, daß die bisher noch nicht aufgeklärte τ_3 -Struktur in $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ nicht-kollinear ist. Das ist in Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 5.3 auf Seite 59 dargestellten Ergebnis, daß in dieser magnetischen Ordnung die Ho^{3+} -Momente mit antiferromagnetisch modulierten Komponenten in c -Richtung aus der ab -Ebene herausragen.

Das Auftreten einer magnetisch induzierten Gitterverzerrung in $\text{R}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ausschließlich für kollineare magnetische Strukturen deutet darauf hin, daß den magneto-elastischen Effekten ein Einionen-Mechanismus zugrunde liegt, der auf den Kristallfeldeffekten beruht.

Die experimentellen Ergebnisse für die magneto-elastischen Effekte in $\text{R}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die vier untersuchten $\text{R}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen lassen sich dabei anhand der Ausrichtung der magnetischen Momente der R^{3+} -Ionen in zwei Gruppen unterteilen: In der ersten Gruppe mit $R = \text{Ho}$ und Dy sind die Momente entlang der Diagonalen der ab -Grundfläche sowie in der zweiten Gruppe mit $R = \text{Tb}$ und Er entlang einer der Seitenkanten der ab -Grundfläche orientiert. Diese unterschiedlichen Momentrichtungen wirken sich

auf die Stärke der magneto-elastischen Effekte aus, wie der im Folgenden ausgeführte Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Werten und den Ergebnissen einer stark vereinfachten theoretischen Analyse der Auswirkungen der Kristallfelder auf die magnetisch induzierte Gitterverzerrung zeigen wird.

Verbindung	Propagations- vektor	Magnetisches Moment M		Gitterverzerrung ε	
		Wert	Richtung	Wert	Richtung
$HoNi_2^{11}B_2C$	(0 0 1)	$10.2 \mu_B$	[1 1 0]	0.0019	[1 1 0]
$DyNi_2^{11}B_2C$	(0 0 1)	$8.0 \mu_B$	[1 1 0]	0.0034	[1 1 0]
$TbNi_2^{11}B_2C$	(0.551 0 0)	$8.2 \mu_B$	[1 0 0]	0.0062	[0 1 0]
$ErNi_2^{11}B_2C$	(0.554 0 0)	$8.2 \mu_B$	[0 1 0]	0.0024	[0 1 0]

Tab. 2: Magneto-elastische tetragonal-zu-orthorhombische Gitterverzerrung bei $T = 1.5$ K von $HoNi_2^{11}B_2C$, $DyNi_2^{11}B_2C$ (Werte aus [167], bestätigt durch eigene Ergebnisse), $TbNi_2^{11}B_2C$ und $ErNi_2^{11}B_2C$ (Verzerrungsrichtung aus [169, 173]). Die angegebene Verzerrungsrichtung ist die Richtung, in der die **ab**-Grundfläche gestaucht wird. Der Verzerrungswert entspricht dem Verhältnis der Seitenlängen der orthorhombischen **ab**-Grundfläche reduziert um Eins.

Für eine Verzerrung eines tetragonalen Gitters innerhalb der **ab**-Basisebene ist die elastische Energie E_e in erster Näherung nach der Beziehung $E_e = \frac{1}{2} C \varepsilon^2$ proportional zum Quadrat der Gitterverzerrung ε [171, 175], wobei C als Konstante ein Maß für die Steifigkeit des Gitters ist. Beruhen die magneto-elastischen Energiebeiträge auf den Kristallfeldeffekten, so werden sie für die Gitterverzerrungen in der beobachteten Richtung durch den Term $E_{me} = \frac{1}{2} B' \varepsilon O_2^2$ bestimmt, wobei O_2^2 einer der die Quadrupolkomponenten beschreibenden STEVENS-Operatoren und B' die zugehörige magneto-elastische Kopplungskonstante sind [165, 166]. Bei der weiteren Betrachtung wird angenommen, daß für die verschiedenen $RNi_2^{11}B_2C$ -Verbindungen die elastischen Eigenschaften und die Kristallfelder annähernd gleich sind. Durch Minimierung der Freien Energie des Gesamtsystems ergibt sich nach dieser Vereinfachung in erster Näherung die Relation $\varepsilon \sim B' |\langle J \rangle|^2$ mit $\langle J \rangle$ als Erwartungswert des Gesamtdrehimpulses [168].

TSUYA und Mitarbeiter [168] berechneten die magneto-elastischen Kopplungskonstanten $B = B' |\langle J \rangle|^2$ für freie Ionen der Seltenen Erden nach der Beziehung $B \sim \alpha \langle r^2 \rangle J(J - \frac{1}{2})$, wobei α ein STEVENS-Faktor, $\langle r^2 \rangle$ das mittlere Quadrat des Bahnradius der 4f-Elektronen und J die Drehimpulsquantenzahl sind. Der Wert von B ist relativ bezogen auf einen Wert von 100 für Dy. Basierend auf diesen magneto-elastischen Kopplungskonstanten B können die magneto-

elastischen Gitterverzerrungen für die untersuchten $R\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen berechnet werden. Hierbei erfolgt zunächst eine Normierung auf das experimentell bestimmte magnetische Moment M der R^{3+} -Ionen in $R\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ über $\langle J \rangle = M / [g_J \mu_B]$ mit g_J als LANDÉ-Faktor und μ_B als BOHRsches Magneton. In Tab. 3 sind die so berechneten Werte ϵ_{theo} für die magneto-elastische Gitterverzerrung den experimentell bestimmten Werten ϵ_{exp} gegenübergestellt, wobei beide Werte relativ zum Wert 100 für die $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung sind.

Verbindung	Kopplungs- konstante B	Drehimpuls- quantenzahl J	LANDÉ- Faktor g_J	$\epsilon_{\text{theo}} \sim B \frac{(M/[g_J \mu_B])^2}{J(J-1/2)}$	ϵ_{exp}
$\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$	38	8	$5/4$	61	56
$\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$	100	$15/2$	$4/3$	100	100
$\text{TbNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$	104	6	$3/2$	137	182
$\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$	-37	$15/2$	$6/5$	48	71

Tab. 3: Vergleich der berechneten ϵ_{theo} und experimentell bestimmten ϵ_{exp} tetragonal-zu-orthorhombischen Gitterverzerrung von $R\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ und Er für den voll magnetisch geordneten Zustand bei $T = 1.5$ K. Beide Werte sind relativ zum Wert 100 für die $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung normiert. Die magneto-elastischen Kopplungskonstanten B für die Seltenen Erden sind der Abschätzung in [168] entnommen.

Innerhalb der beiden durch die Momentrichtung unterschiedenen Verbindungsgruppen stimmen die Verhältnisse zwischen den theoretisch und experimentell bestimmten Gitterverzerrungen überein, d. h. der Wert für $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ läßt sich mit dem vereinfachten Modell erstaunlich gut aus dem Wert für $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ ableiten. Ebenso ist das theoretisch ermittelte Verhältnis der Gitterverzerrungen für $\text{TbNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ und $\text{ErNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ mit $137 : 48 \approx 2.85$ in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten von $182 : 71 \approx 2.56$. Die Skalierung der magneto-elastischen Effekte mit den Kopplungskonstanten aus [168] funktioniert zwar innerhalb der beiden Gruppen, zwischen den beiden Gruppen mit unterschiedlichen Momentrichtungen jedoch nicht. Ursache hierfür wird die Richtungsanisotropie der elastischen Eigenschaften sowie des Kristallfeldes sein, da die Steifigkeit sowie der Kristallfeldgradient entlang der Diagonale bzw. in Richtung der Seitenkanten der ab -Basisfläche der tetragonalen Elementarzelle verschieden sein werden.

Die prinzipielle Anwendbarkeit der Kopplungskonstanten aus [168] ist ein starkes Indiz dafür, daß die bei der Abschätzung dieser Kopplungskonstanten berücksichtigten Kristallfeldeffekte

die magneto-elastischen Effekte in RNi_2B_2C -Verbindungen dominieren. Das Ausbleiben einer Gitterverzerrung im antiferromagnetisch geordneten $GdNi_2B_2C$ mit einer magnetischen Ordnung ähnlich der in $ErNi_2B_2C$ [163, 176] bekräftigt diese Aussage, da $GdNi_2B_2C$ im Gegensatz zu $ErNi_2B_2C$ eine sphärische $4f$ -Elektronenschale besitzt und somit durch das Kristallfeld nicht beeinflusst wird.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen beschäftigten sich vorwiegend mit RNi_2B_2C -Verbindungen, in denen im magnetisch geordneten Zustand die magnetischen Momente der R^{3+} -Ionen innerhalb der ab -Ebene liegen. In $TmNi_2B_2C$ sind unterhalb von 1.53 K die Tm^{3+} -Momente in c -Richtung orientiert und inkommensurabel antiferromagnetisch mit einem Propagationsvektor $(0.093\ 0.093\ 0)$ geordnet [96]. Entsprechend der in [168] angegebenen magneto-elastischen Kopplungskonstante von -88 für Thulium sind magnetisch induzierte Gitterverzerrungen zu erwarten, die mittels hochauflösender Neutronendiffraktion nachweisbar sein sollten. Die Durchführung eines solchen Experimentes erscheint auch deshalb hochinteressant, da durch die magnetische Ordnung allein die tetragonale Symmetrie noch nicht gebrochen wird. Magneto-elastische Effekte werden sich deshalb nur in einer Verzerrung in Richtung der tetragonalen c -Achse mit einer Veränderung des a/c -Verhältnisses äußern, da eine Verzerrung der tetragonalen ab -Grundfläche wie in den hier bereits untersuchten $RNi_2^{11}B_2C$ -Verbindungen eine Reduzierung der Gittersymmetrie erzwingen würde. Des weiteren kann das Verständnis der magneto-elastischen Wechselwirkungen in den RNi_2B_2C -Verbindungen durch Untersuchungen der $RNiBC$ -Verbindungen vertieft werden, da die Struktur ebenfalls aus RC -Ebenen und Ni_2B_2 -Schichten aufgebaut ist (siehe Seite 15) und bei tiefen Temperaturen vielfältige antiferromagnetische und auch rein ferromagnetische Ordnungen der R^{3+} -Momente beobachtet werden [78].

7 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im Magnetfeld

Für das Verständnis des Wechselspiels zwischen Supraleitung und Magnetismus in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ist die Kenntnis des Phasendiagrammes der magnetischen Ordnungen als Funktion der Temperatur und des äußeren Magnetfeldes von großer Bedeutung. Ausgehend von aus der Literatur bekannten Phasendiagrammen werden im folgenden Kapitel die Vorschläge für die magnetischen Strukturen der einzelnen Phasen mittels magnetfeldabhängiger elastischer Neutronenbeugungsexperimente an einer polykristallinen $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe überprüft und mit den Ergebnissen weitergehender Experimente an Einkristallen verglichen.

7.1 Phasendiagramm der magnetischen Strukturen von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Aus den Ergebnissen von Magnetisierungs- und Magnetowiderstandsmessungen wurden von P. C. CANFIELD und Mitarbeitern [177] sowie K. D. D. RHATNAYAKA und Mitarbeitern [178] erste Vorschläge für das magnetische Phasendiagramm von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ abgeleitet. In Fortsetzung dieser Arbeiten entstand das in Abb. 42 dargestellte Phasendiagramm, in dem für eine Temperatur von 2 K die magnetischen Strukturen in Abhängigkeit von der Richtung und dem Betrag des angelegten äußeren Magnetfeldes aufgeführt sind [102]. Die angegebenen Strukturvorschläge wurden aus den Werten der Magnetisierung der jeweiligen Phasen im Vergleich zur Sättigungsmagnetisierung gewonnen. Dabei wurde von der Grundannahme ausgegangen, daß die Ho^{3+} -Momenten ferromagnetisch in $[110]$ - bzw. symmetrieäquivalenten Richtungen in den einzelnen **ab**-Ebenen ausgerichtet und in **c**-Richtung periodisch gestapelt sind. Aus den möglichen Strukturmodellen wurden diejenigen ausgewählt, für deren Beschreibung die geringste Anzahl an **ab**-Ebenen notwendig ist.

Das in Abb. 42 dargestellte Phasendiagramm kann vollständig von V. A. KALATSKY und V. L. POKROVSKY [179] mit einem mikroskopischen ISING-Modell unter Nutzung der gleichen Grundannahme beschrieben werden. Dabei wird die Kopplung zwischen den ferromagnetischen **ab**-Ebenen in **c**-Richtung bis zur drittnächsten Nachbarschicht berücksichtigt. Nahezu zeitgleich erhalten A. AMICI und P. THALMEIER [180] mit einem ähnlichen theoretischen Ansatz ein Phasendiagramm, das für äußere Magnetfelder parallel zur $[110]$ -Richtung gleich zu dem von V. A. KALATSKY und V. L. POKROVSKY ist, für äußere Magnetfelder parallel zur $[100]$ -Richtung jedoch zusätzliche magnetische Phasen enthält.

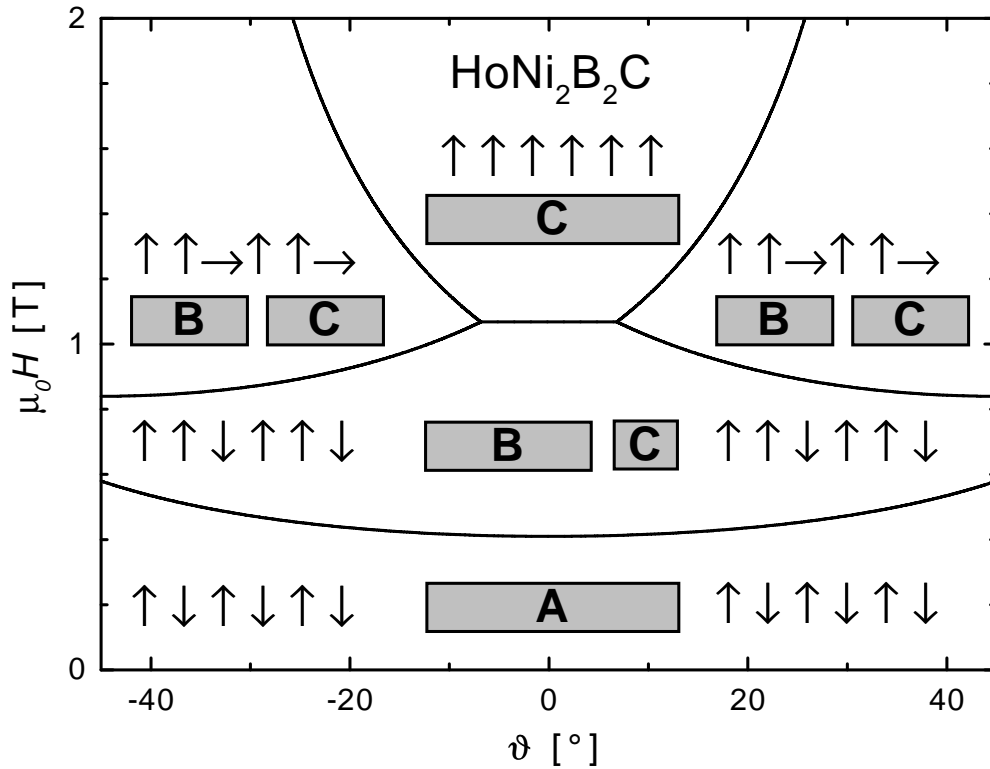


Abb. 42: Magnetisches Phasendiagramm von einkristallinem HoNi₂B₂C bei einer Temperatur von $T = 2$ K [102]. Das externe Magnetfeld \mathbf{H} liegt in der ab -Ebene mit einem Winkel ϑ zur $[110]$ -Richtung. Die Pfeile zeigen die Richtung der magnetischen Ho -Momente in den ferromagnetisch geordneten ab -Ebenen an: \uparrow für $[110]$, \downarrow für $[1\bar{1}0]$ und \rightarrow für $[11\bar{0}]$. Die Balken A, B und C korrespondieren zu den in gleicher Weise in Tab. 4 und Abb. 43 gekennzeichneten Reflexen. Die Balkenflächen symbolisieren die berechneten Reflexintensitäten der magnetischen Strukturen.

Ziel der im folgenden erläuterten Neutronenbeugungsexperimente ist es, die Existenz der vorgeschlagenen magnetischen Strukturen als magnetische Fernordnungen zu überprüfen sowie die Phasengrenzen zu verifizieren.

7.2 Neutronendiffraktion an polykristallinem HoNi₂¹¹B₂C im Magnetfeld

In Tab. 4 sind alle in den experimentellen und theoretischen Arbeiten vorgeschlagenen magnetischen Strukturen aufgeführt. Sie erzeugen in einem Neutronendiffraktogramm magnetische Beiträge zu BRAGG-Reflexen, die sich zu drei Gruppen zusammenfassen lassen: Die Gruppe A besteht aus Reflexen an Positionen $(h\ k\ l)$ mit ganzzahligen MILLERSchen Indizes, deren Summe ungerade ist. Dies sind Reflexpositionen, die auf Grund der innenzentrierten Elementarzelle für

die Beugung an der kristallographischen Struktur verboten sind. Die Gruppe B wird durch Reflexe an Positionen $(h\ k\ l\pm\frac{2}{3})$ mit ganzzahligen h , k und l gebildet, wobei $h + k + l$ gerade ist. Diese beiden Reflexgruppen charakterisieren antiferromagnetische Modulationen der magnetischen Momente der Ho^{3+} -Ionen. Ferromagnetische Komponenten der magnetischen Ordnung erzeugen zusätzliche Beiträge zu BRAGG-Reflexen, die bereits durch die Beugung an der kristallographischen Struktur existieren. Deren MILLERSche Indizes h , k und l sind ganzzahlig mit einer geraden Summe. Diese Reflexe werden in der Gruppe C zusammengefaßt.

Magnetische Phase	Moment- anordnung	Reflexintensität (magnetischer Beitrag)		
		A: (0 0 1)	B: (0 0 $1\frac{1}{3}$)	C: (0 0 2)
AF2	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	100.0	0	0
AF2'	$\rightarrow\leftarrow\rightarrow\leftarrow\rightarrow\leftarrow$	100.0	0	0
AF3	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	0	24.8	2.7
AF3'	$\uparrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\rightarrow\leftarrow$	0	24.8	2.7
C6	$\uparrow\downarrow\uparrow\rightarrow\leftarrow\rightarrow$	50.0	12.4	1.3
F3	$\uparrow\uparrow\rightarrow\uparrow\uparrow\rightarrow$	0	12.4	13.4
F2	$\uparrow\rightarrow\uparrow\rightarrow\uparrow\rightarrow$	50.0	0	12.1
P	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	0	0	24.1

Tab. 4: Magnetische Strukturen von $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ bei $T = 2$ K im Magnetfeld entsprechend den Vorschlägen von A. AMICI und P. THALMEIER [180]. Die in der Arbeit von P. C. CANFIELD und Mitarbeitern [102] angegebenen magnetischen Strukturen sind fett aufgeführt. Die Pfeile zeigen die Richtung der magnetischen Ho -Momente in den ferromagnetisch geordneten ab -Ebenen an: \uparrow für $[110]$, \downarrow für $[\bar{1}\bar{1}0]$, \rightarrow für $[1\bar{1}0]$ und \leftarrow für $[\bar{1}10]$. Für charakteristische Reflexe sind berechnete magnetische Intensitätsbeiträge aufgelistet, die sich für vollständig magnetisch geordnete Phasen bei dem im Text beschriebenen Neutronenbeugungsexperiment ergeben würden.

Das Neutronenbeugungsexperiment wurde am Multidetektorinstrument E6 im HAHN-MEITNER-Institut Berlin unter Nutzung eines fokussierenden Graphit-Monochromators mit einer Wellenlänge $\lambda = 0.25$ nm und einer primären Kollimation von $20'$ durchgeführt. Es wurde die bereits in den Kapiteln 5 und 6 verwendete polykristalline $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe verwendet, da zum Zeitpunkt der Messung keine Einkristalle zur Verfügung standen. Die Probe wurde in einen Aluminium-Probenbehälter mit einem Durchmesser von 5 mm gegeben. Die Pulverkörner

wurden mittels deuteriertem Ethanol fixiert, der nach der Abkühlung der Probe auf die tiefste genutzte Temperatur von 2 K amorph ausgefroren ist. Die Messungen wurden mit schrittweise zunehmendem Magnetfeld bis zu einem Wert von 7 T bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Dabei wurden die Diffraktogramme in einen Beugungswinkelbereich 2θ von 10° bis 90° mit einer Meßzeit von 15 Minuten für jede der vier Detektorpositionen aufgenommen.

Im Allgemeinen sind Diffraktogramme polykristalliner Proben im externen Magnetfeld schwer zu interpretieren, da durch die regellose Orientierung der einzelnen Kristallite das Magnetfeld auf diese in verschiedenen kristallographischen Richtungen einwirkt. Im vorgestellten Experiment kann jedoch unter Ausnutzung der speziellen Beugungsgeometrie eine Interpretation einzelner BRAGG-Reflexe wie folgt geschehen: Zu den einzelnen Reflexen tragen nur Kristallite bei, für die die Beugungsvektoren \mathbf{Q} in der Beugungsebene liegen. Da das äußere vertikale Magnetfeld \mathbf{H} senkrecht zur horizontalen Beugungsebene ist, ist es demzufolge auch senkrecht zu \mathbf{Q} . Alle in den experimentellen und theoretischen Arbeiten vorgeschlagenen magnetischen Strukturen besitzen Propagationsvektoren τ in c -Richtung. Werden nun zur Auswertung Reflexe mit Beugungsvektoren $\mathbf{Q} = (0\ 0\ l) \pm \tau$ mit $l = 0, 2, 4, \dots$ herangezogen, weist \mathbf{Q} ebenfalls in c -Richtung. Da das Magnetfeld \mathbf{H} senkrecht zu \mathbf{Q} ist, liegt es in der ab -Ebene der zu diesen Reflexen beitragenden Kristalliten. Dies bedeutet, daß im Experiment bei diesen Reflexen jeweils eine Mittelung über alle Zustände entlang einer waagerechten Linie in Abb. 42 erfolgt.

In Abb. 43 sind Ausschnitte aus den Diffraktogrammen im niedrigen Beugungswinkelbereich dargestellt. Alle drei in Tab. 4 angegebenen charakteristischen Reflexe A, B und C werden in Abhängigkeit vom Magnetfeld beobachtet. Die Halbwertsbreite dieser Reflexe ist nur durch die Geräteauflösung bestimmt. Dies bedeutet, daß die zugehörigen Phasen langreichweitig magnetisch geordnet sind. Die mittels einer Anpassung von GAUSS-Kurven erhaltenen integrierten Reflexintensitäten sind in Abb. 44 als Funktion des angelegten Magnetfeldes dargestellt. Wie für den antiferromagnetischen Grundzustand AF2 erwartet, werden im Nullfeld nur magnetische Beiträge zu Reflexen der Gruppe A beobachtet. Für steigendes Magnetfeld kann bei 0.4 T der erste Phasenübergang nachgewiesen werden: Die Reflexintensität der Gruppe A nimmt drastisch ab. Die Reflexe der Gruppe B werden dominierend. Zusätzlich zeigen die Reflexe der Gruppe C geringe magnetische Anteile. Dies entspricht dem Übergang in die magnetische Phase AF3. Entgegen den Erwartungen aus dem in Abb. 42 dargestellten Phasendiagramm werden die Reflexe der Gruppe A auch noch oberhalb von 0.6 T beobachtet, bis bei 1.2 T ihre Intensitäten unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Die in diesem Feldbereich vorgeschlagene

magnetische Phase C6 könnte diese Diskrepanz lösen: Sie soll sich für Magnetfelder in der *ab*-Ebene mit einem Winkel ϑ zur $[110]$ -Richtung nahe 45° ausprägen [180]. Entsprechend Tab. 4 ist diese Phase mit starken magnetischen Beiträgen für die Reflexgruppe A verknüpft und erzeugt in $[100]$ -Richtung eine Magnetisierung von $\frac{1}{3}\sqrt{2}$ der Sättigungsmagnetisierung. Die dem Phasendiagramm von Abb. 42 zugrunde liegenden Magnetisierungsmessungen weisen für ein Magnetfeld in $[100]$ -Richtung genau diesen Wert aus und werden mit der Existenz von zwei gleichmächtig besetzten Domänen der magnetischen Phase AF3 mit Einzelmagnetisierungen in $[110]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung erklärt [102]. Die beiden Phasen C6 und AF3 können anhand von Magnetisierungsmessungen für Winkel ϑ nahe 45° nicht unterschieden werden. Somit kann auch eine Grenze zwischen ihnen mit dieser Meßmethode nicht erkannt werden.

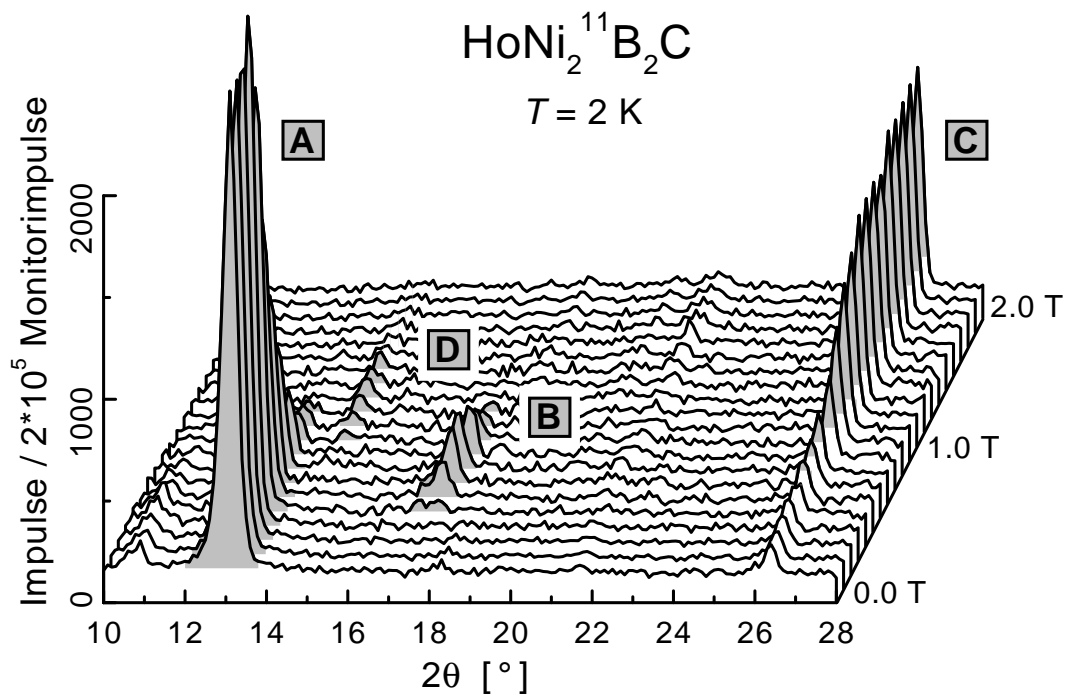


Abb. 43: Ausschnitt aus Neutronendiffraktogrammen von polykristallinem $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ im ansteigenden vertikalen Magnetfeld bei einer Temperatur von $T = 2 \text{ K}$ (Experiment E6 am HMI Berlin, $\lambda = 0.25 \text{ nm}$). Die grau hervorgehobenen Flächen entsprechen den magnetischen Anteilen an den Reflexen A bis D.

Für Magnetfelder oberhalb von 0.8 T wachsen die magnetischen Beiträge zu den Reflexen der Gruppe C stark an. Dies wird durch eine Zunahme der ferromagnetischen Komponenten der Ho^{3+} -Momente hervorgerufen und entspricht dem in Abb. 42 dargestellten Phasendiagramm. Parallel dazu nimmt die Intensität der Reflexgruppe B ab, bis bei einem Magnetfeld von 1.3 T

die Nachweisgrenze erreicht ist. Dies stellt einen Widerspruch zum vorgeschlagenen Phasendiagramm dar, da die in ihm angegebene magnetische Struktur für Winkel ϑ nahe 45° auch oberhalb dieses Magnetfeldes deutlich magnetische Beiträge zur Reflexgruppe B erzeugen müßte. Ebenso wird die nach den theoretischen Arbeiten von A. AMICI und Mitarbeitern [180] in diesem Bereich des Phasendiagrammes erwartete magnetische Struktur F2 nicht beobachtet, da ihr antiferromagnetischer Anteil Reflexe der Gruppe A bedingen würde. Statt dieser beiden Reflexgruppen sind in den Diffraktogrammen für Magnetfelder zwischen 0.9 T und 1.5 T zusätzliche Reflexe zu finden. Keine der in Tab. 4 angegebenen magnetischen Strukturen mit Modulationen der Ho³⁺-Momente in *c*-Richtung kann diese in Abb. 43 mit dem Buchstaben D gekennzeichneten Reflexe bewirken. Ihre Positionen deuten auf antiferromagnetische Anteile der zugehörigen magnetischen Ordnung, da sie sich nicht mit Reflexpositionen des kristallographischen Gitters in Einklang bringen lassen. Für Magnetfelder oberhalb von 1.5 T werden nur noch magnetische Beiträge zur Reflexgruppe C nachgewiesen, deren Intensitäten nur noch schwach zunehmen. Dies entspricht der Sättigung des induzierten Ferromagnetismus.

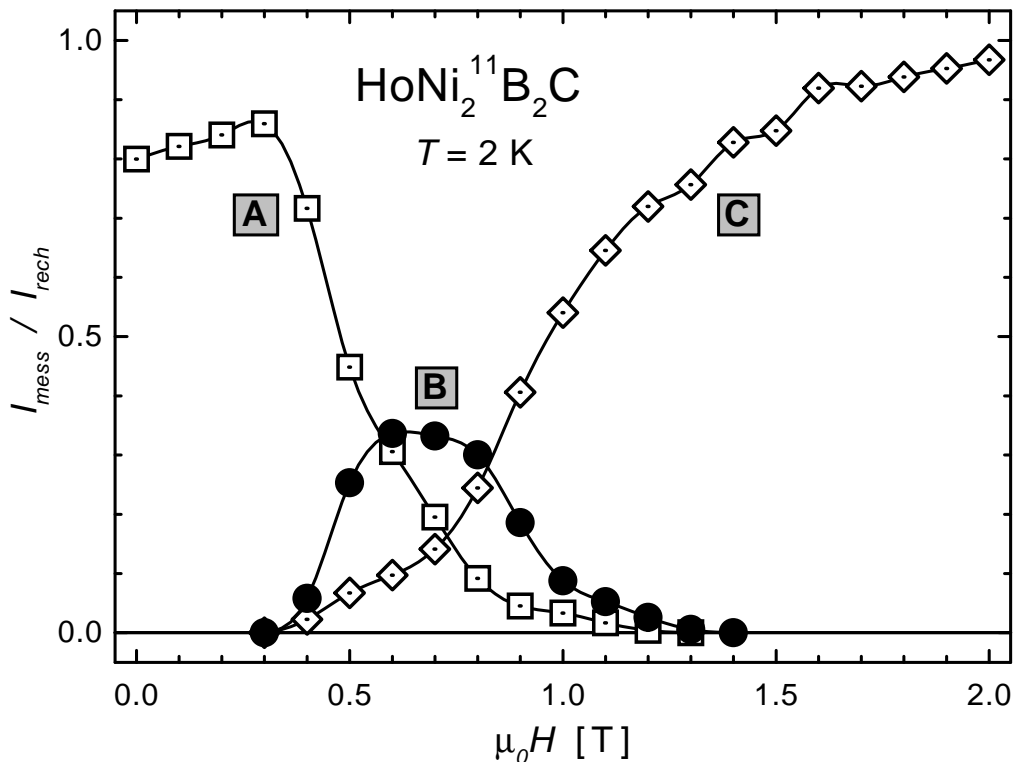


Abb. 44: Durch Anpassung bestimmte Intensitäten I_{mess} der in Abb. 43 gekennzeichneten Reflexe A, B und C normiert auf berechnete Intensitäten I_{rech} für die magnetischen Strukturen $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$, $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ bzw. $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ mit vollständig geordneten Ho-Momenten ($10 \mu_B$).

Bei einer Temperatur von 5.5 K ergibt sich folgendes Verhalten: Wie im Abschnitt 3.2 beschrieben ist, bildet sich im Nullfeld als antiferromagnetische Ordnung neben der kommensurablen die inkommensurable c -Achsen-modulierte Struktur aus, die für diese Temperatur ihre stärkste Ausprägung aufweist. Die Intensitäten der BRAGG-Reflexe dieser beiden antiferromagnetischen Strukturen nehmen bei steigendem Magnetfeld gleichermaßen ab, bis sie oberhalb von 1.2 T unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Ab 0.4 T entwickeln sich die Reflexe der Gruppen B und C qualitativ in gleicher Weise wie bei einer Proben temperatur von 2 K. Daraus kann geschlossen werden, daß das magnetische Phasendiagramm nur unwesentlich durch die Existenz der inkommensurablen c -Achsen-modulierten Struktur modifiziert wird.

Zusammenfassend ergeben die vorgestellten Untersuchungen der polykristallinen $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe, daß das vorgeschlagene Phasendiagramm und die magnetischen Strukturen für Magnetfelder in $[110]$ -Richtung bestätigt werden. Für Magnetfelder in $[100]$ -Richtung hingegen ist die bisherige Beschreibung oberhalb 0.8 T nicht korrekt. Bei einer Temperatur von 2 K wird zwischen 0.9 T und 1.5 T eine magnetische Ordnung mit antiferromagnetischen Komponenten beobachtet, die mit den Strukturvorschlägen mit Modulationen der Ho^{3+} -Momente in c -Richtung nicht in Einklang zu bringen ist.

Diese Ergebnisse werden durch Neutronenbeugungsexperimente an Einkristallen bekräftigt. Die Untersuchungen von A. J. CAMPBELL und Mitarbeitern [181] ergeben für Magnetfelder in $[110]$ -Richtung die beschriebene Abfolge von c -Achsen-modulierten magnetischen Strukturen. Bei einer Temperatur von 2 K wird für Magnetfelder in $[100]$ -Richtung oberhalb von 0.95 T parallel zur starken Ausprägung des ferromagnetischen Signals eine antiferromagnetische Modulation der Ho^{3+} -Momente in Richtung des Magnetfeldes mit einem inkommensurablen Propagationsvektor $(0.583\ 0\ 0)$ nachgewiesen. Die BRAGG-Reflexe, die für eine polykristalline $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Probe im Magnetfeld gefunden werden und nicht den bisher vorgestellten Phasendiagrammen entsprechen, können als Reflexe höherer Ordnung dieser a -Achsen-Modulation der Ho^{3+} -Momente indiziert werden. Von C. DETLEFS und Mitarbeitern [182] werden für Magnetfelder in der ab -Ebene mit einem Winkel von 15° zur $[110]$ -Richtung und Werten von 0.9 T bis 1.4 T ebenfalls zwei magnetische Ordnungen mit Propagationsvektoren von $(\frac{4}{7}\ 0\ 0) \approx (0.571\ 0\ 0)$ und $(\frac{3}{5}\ 0\ 0) = (0.6\ 0\ 0)$ beobachtet, deren Existenzbereiche auf Grund der begrenzten Geräteauflösung nicht separiert werden können. Alle drei Propagationsvektoren liegen sehr nah an dem Propagationsvektor $\tau_3 = (0.585\ 0\ 0)$ der im Abschnitt 3.2 beschrieben a -Achsen-modulierten antiferromagnetischen Struktur, die für Temperaturen zwischen 5 K und

6.5 K im Nullfeld auftritt und deren Existenz mit dem FERMI-SURFACE-NESTING mit gleichem Wellenvektor begründet wird. Die Ausbildung einer *a*-Achsen-Modulation der Ho³⁺-Momente im Magnetfeld bei einer Temperatur von 2 K ist demzufolge nicht verwunderlich, auch wenn sie der bisherigen Grundannahme einer ferromagnetischen Ausrichtung der Ho³⁺-Momente innerhalb der *ab*-Ebene widerspricht. Da die erwähnten theoretischen Arbeiten auf dieser Annahme aufbauen, können sie zwangsläufig die magnetische Ordnung in diesem Bereich des Phasendiagrammes nicht korrekt beschreiben.

8 $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im Magnetfeld

Die Verbindung $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ordnet im Nullfeld bei tiefen Temperaturen in der gleichen antiferromagnetischen Struktur wie $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Die für die Ausprägung der magnetischen Ordnung maßgeblichen Einflüsse der *RKKY*-Wechselwirkung, der Kristallfeldeffekte und der magnetoelastischen Effekte sind jedoch verschieden. Die Untersuchung der magnetischen Phasendiagramme für beide Substanzen kann somit wertvolle Hinweise über die Verhältnisse zwischen den Wechselwirkungen liefern.

Für $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde von P. C. CANFIELD und S. L. BUD'KO [183] anhand von Magnetisierungsmessungen an Einkristallen in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei einer Temperatur von 2 K ein Vorschlag für das magnetische Phasendiagramm abgeleitet, das qualitativ dem in Abb. 42 dargestellten Phasendiagramm für $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ entspricht. Umfangreiche Widerstands-, Magnetisierungs- und Magnetostruktionsmessungen durch verschiedene Arbeitsgruppen ergaben allerdings, daß das Phasendiagramm komplizierter ist [164, 184, 185]. Insbesondere wird eine größere Anzahl an Phasenübergängen in Abhängigkeit vom Betrag und der Richtung des Magnetfeldes beobachtet. Auffallend sind die Diskrepanzen zwischen den einzelnen Ergebnissen. Ein Grund hierfür können z. B. die bei tiefen Temperaturen auftretenden großen Hystereseeffekte sein, durch die die Zuordnung der Phasenübergänge erschwert wird. Weiterhin gibt es Unterschiede zwischen den experimentell bestimmten Magnetisierungswerten der einzelnen Phasen für zu- und abnehmendes Magnetfeld.

Nicht zuletzt diese Unstimmigkeiten sollen durch die im weiteren vorgestellten Neutronenbeugungsexperimente an $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen aufgeklärt werden. Schwerpunkt sind Untersuchungen, bei denen das Magnetfeld in der $[110]$ -Richtung angelegt wird. Die Aufklärung der magnetischen Strukturen wird hierbei durch einfache theoretische Überlegungen zu möglichen Momentrichtungen und zu den Umordnungsprozessen bei Überwindung einer Phasengrenze unterstützt. Abschließend werden die Ergebnisse mit Modellrechnungen verglichen.

8.1 Herstellung einkristalliner $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben

Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen wurden an $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen durchgeführt, die von K. KRUG und K. WINZER, Universität Göttingen, hergestellt und charakterisiert wurden.

Für DyNi₂¹¹B₂C ist das Ziehen von Einkristallen direkt aus der Schmelze nicht möglich, da diese Substanz inkongruent schmilzt. Deshalb kommt das Verfahren der Einkristallzüchtung aus einer Lösung in einem geschmolzenem Flußmittel zum Einsatz [52, 127]. Das Flußmittel muß sich dadurch auszeichnen, daß seine Schmelztemperatur niedriger ist als die von DyNi₂¹¹B₂C, und daß es eine hohe Löslichkeit für die Komponenten von DyNi₂¹¹B₂C besitzt. Vorteilhaft ist eine hohe Siedetemperatur und eine geringe Benetzung des Schmelztiegels. Die als Flußmittel eingesetzte Verbindung Ni₂¹¹B mit einem Schmelzpunkt von 1100 °C bietet den weiteren Vorteil, daß keine substanzfremden Elemente hinzugefügt werden.

Zunächst werden polykristalline DyNi₂¹¹B₂C-Proben analog dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Verfahren gefertigt. Im Anschluß werden diese Proben zusammen mit dem Flußmittel Ni₂¹¹B der folgenden Wärmebehandlung unterzogen: Zunächst wird der Tiegel mit den beiden Substanzen zur Entfernung von Adsorbaten bei ca. 200 °C für 2 h im Röhrenofen unter ständigem Schutzgasdurchfluß mit Argon gehalten. Im Anschluß erfolgt ein Aufheizen auf eine Temperatur von 1485 °C knapp unterhalb der peritektischen Temperatur für DyNi₂¹¹B₂C. Während der ca. 5-stündigen Glühzeit bei konstanter Temperatur schmilzt das Flußmittel auf, umgibt die eigentliche Probe und löst Teile von ihr an. Beim Abkühlen mit einer Abkühlrate von 5 K/h wachsen dünne einkristalline DyNi₂¹¹B₂C-Plättchen in das Flußmittel hinein. Bei einer Temperatur von ca. 1000 °C sind Probe und Flußmittel erstarrt und der Ofen wird zum raschen Abkühlen auf Raumtemperatur abgestellt. Die einkristallinen Plättchen werden mittels Funkenerosion vom Flußmittel getrennt. Verbliebenes polykristallines Material wird durch mechanisches Polieren entfernt. Die abschließende Charakterisierung der Probenqualität erfolgt mittels Widerstands- und Suszeptibilitätsmessungen [185].

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte DyNi₂¹¹B₂C-Einkristall besitzt eine Masse von 60 mg sowie Abmaße von (4 x 3 x 0.5) mm³. Die kristallographische *c*-Achse steht senkrecht zur Plättchenoberfläche.

8.2 Neutronendiffraktion an einkristallinem DyNi₂¹¹B₂C im Magnetfeld

Die magnetfeldabhängigen Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden am Einkristalldiffraktometer D15 im Institut LAUE LANGEVIN Grenoble durchgeführt. Dieses Instrument bietet die Möglichkeit, den Detektor neben der standardmäßigen horizontalen Bewegung in vertikaler Richtung zu schwenken. In Kombination mit dem verwendeten Magnetkryostat mit einem

vertikalen Öffnungswinkel von $+20^\circ$ und -8° können somit auch BRAGG-Reflexe mit Beugungsvektoren vermessen werden, die außerhalb der horizontalen Ebene liegen. Dies ermöglicht unter anderem die Untersuchung von magnetischen Strukturen mit Propagationsvektoren in Richtung des angelegten Magnetfeldes sowie senkrecht dazu in einem Experiment, ohne den Kristall mehrfach neu orientieren zu müssen.

Der $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Einkristall wurde so auf einen Aluminiumstab mit einem Durchmesser von 1.5 mm geklebt, daß die Plättchenfläche vertikal steht und somit die zu dieser Fläche senkrechte c -Richtung horizontal liegt. Aus der im Experiment bestimmten Orientierungsmatrix ergibt sich eine Abweichung der c -Richtung zur Horizontalen von 0.92° . Die Ausrichtung des Einkristalles zum Magnetfeld sollte so erfolgen, daß es parallel zur $[110]$ -Richtung einwirkt. Dieses Ziel konnte nur mit einer Abweichung von 4.98° erreicht werden. Unter Zugrundelegung aller bisher bekannten Erkenntnisse beschränken sich die Auswirkungen dieses Orientierungsfehlers auf das Meßergebnis auf eine minimale Verschiebung der Phasengrenzen im Rahmen der vorhandenen Meßfehler.

Die Beugungsexperimente wurden mit Neutronen mit einer Wellenlänge $\lambda = 0.1172$ nm und einer an die Größe des $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalles angepaßten Detektorblende mit einem Durchmesser von 6 mm durchgeführt. Dabei wurde ein Temperaturbereich von 2 K bis 30 K überstrichen sowie ein vertikales Magnetfeld bis 4.5 T angelegt.

Zunächst wurden Diffraktogramme entlang charakteristischer Richtungen in Abhängigkeit vom Magnetfeld aufgenommen, um einen Überblick über die auftretenden BRAGG-Reflexe magnetischen Ursprungs zu gewinnen. In der $(\zeta\zeta 0)$ - und $(\zeta\bar{\zeta} 0)$ -Richtung, d. h. parallel bzw. senkrecht zum angelegten Magnetfeld, treten nur Reflexe entsprechend des kristallographischen Gitters auf. In $(\zeta 0 0)$ - und $(0\bar{\zeta} 0)$ -Richtung entwickeln sich nur sehr intensitätsschwache Reflexe, deren Magnetfeldabhängigkeit sich weder mit dem Verhalten anderer Reflexe in den hier vorgestellten Untersuchungen noch mit den Phasenübergängen in den bisher bekannten Phasendiagrammen korrelieren läßt. In weitergehenden Experimenten mit Magnetfeldern parallel zur $[100]$ -Richtung treten diese Reflexe mit deutlich höheren Intensitäten auf. Ihre Existenz in den hier vorgestellten Diffraktogrammen mit Magnetfeldern parallel zur $[110]$ -Richtung wird demzufolge auf die leichte Fehlorientierung des Einkristalles zurückgeführt und nicht weiter behandelt. Die dominierenden Effekte sind in den Diffraktogrammen entlang der (00ζ) -Richtung festzustellen, für die in Abb. 45 Ausschnitte dargestellt sind.

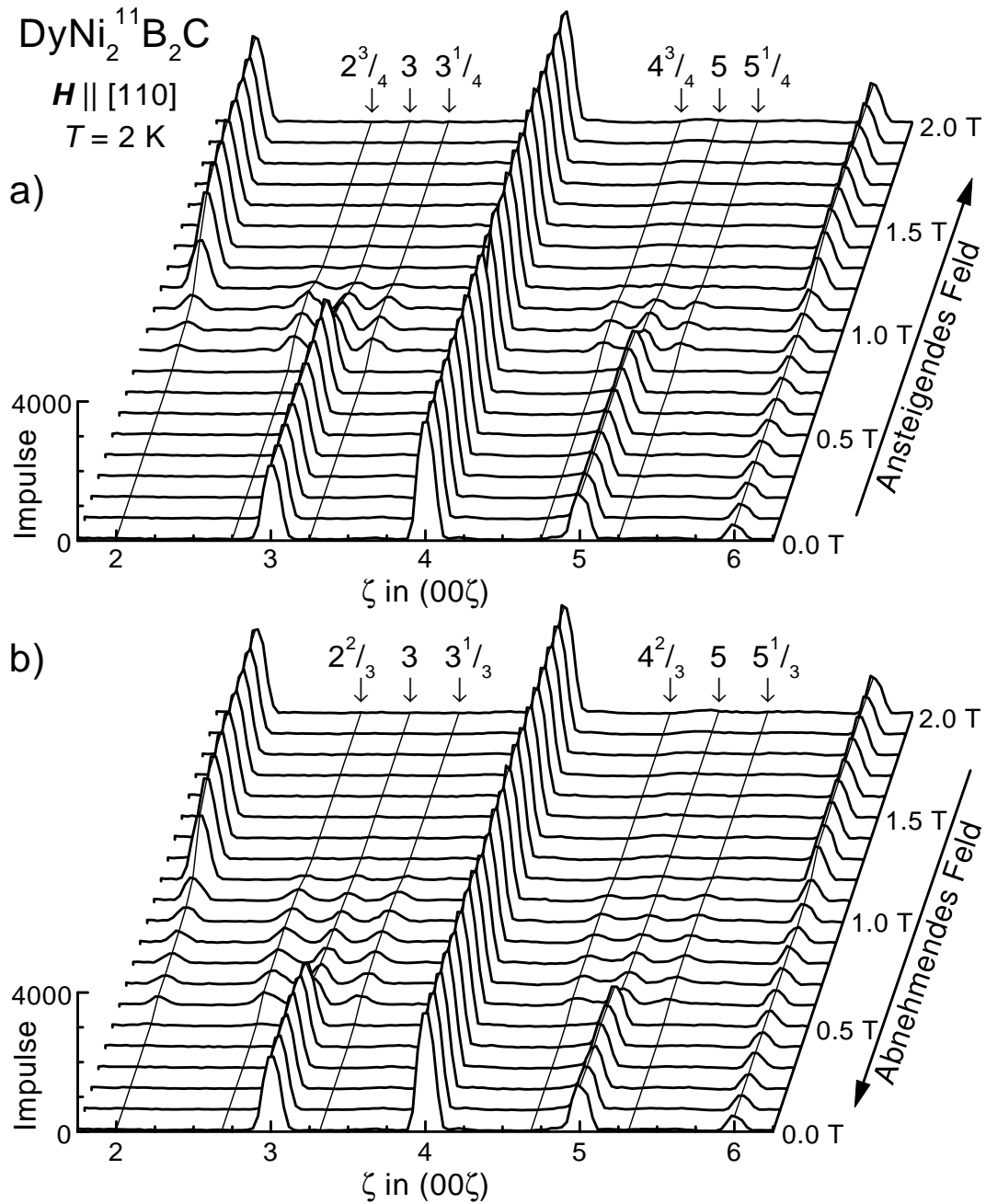


Abb. 45: Ausschnitt aus Neutronendiffraktogrammen von einkristallinem DyNi₂¹¹¹B₂C im a) ansteigenden und b) abnehmenden vertikalen Magnetfeld $\mathbf{H} \parallel [110]$ bei einer Temperatur von $T = 2 \text{ K}$ (Experiment D15 am ILL Grenoble, $\lambda = 0.12 \text{ nm}$). Die Positionen der magnetischen Reflexe sind mit Führungslinien gekennzeichnet.

Die bei $T = 2 \text{ K}$ entlang der (00ζ) -Richtung auftretenden Reflexe lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen: Die erste Gruppe besteht aus den Reflexen (002) , (004) und (006) , die im

Nullfeld rein kristallographischen Ursprungs sind. Hierbei ist die Intensität des Reflexes (002) an der Nachweisgrenze. Dies ist auf eine zufällige Auslöschung durch die Konstellation von Streulängen und Positionen der einzelnen Atome zurückzuführen. Daher können die ferromagnetischen Anteile an diesem Reflex bei höheren Magnetfeldern sehr gut bestimmt werden. Für die beiden anderen Reflexe (004) und (006) sind die ferromagnetischen Beiträge geringer. Zur zweiten Gruppe gehören die Reflexe (003) und (005), zu denen das kristallographische Gitter wegen seiner Innenzentrierung keinen Beitrag liefert. Sie bilden sich auf Grund der antiferromagnetischen Ordnung unterhalb der Ordnungstemperatur von $T_N = 10$ K heraus. Ihre Intensitäten sind im Nullfeld maximal und fallen im angelegten Magnetfeld in zwei Stufen ab. Für Magnetfelder zwischen diesen beiden Punkten kann die dritte Reflexgruppe an Positionen (00ζ) mit nicht ganzen Werten ζ beobachtet werden. Überraschenderweise sind für ansteigendes und abnehmendes Magnetfeld nicht nur die Reflexintensitäten und Magnetfeldbereiche unterschiedlich, sondern auch die Reflexpositionen. Für ansteigendes Magnetfeld befinden sich die Reflexe auf den Positionen $(0\ 0\ 2^{3/4})$, $(0\ 0\ 3^{1/4})$, $(0\ 0\ 4^{3/4})$ und $(0\ 0\ 5^{1/4})$, während sie bei abnehmendem Magnetfeld bei $(0\ 0\ 2^{2/3})$, $(0\ 0\ 3^{1/3})$, $(0\ 0\ 4^{2/3})$ und $(0\ 0\ 5^{1/3})$ liegen.

Bei $T = 7.5$ K sind die Unterschiede zwischen den Diffraktogrammen für ansteigendes und abnehmendes Magnetfeld deutlich geringer als bei $T = 2$ K. Insbesondere die dritte Reflexgruppe zeigt ein abweichendes Verhalten, da sich die Reflexpositionen mit dem Magnetfeld ändern. Wie in Abb. 46 zu erkennen ist, liegen die Reflexe bei niedrigen Magnetfeldern bei $(0\ 0\ 2^{3/4})$ und $(0\ 0\ 3^{1/4})$ und verschieben sich für höhere Magnetfelder zu $(0\ 0\ 2^{2/3})$ und $(0\ 0\ 3^{1/3})$. Auf Grund der begrenzten Geräteauflösung kann nicht unterschieden werden, ob an diesen Stellen jeweils ein Reflex existiert, dessen Position sich allmählich mit dem Magnetfeld ändert, oder ob an diesen Stellen sich jeweils zwei Reflexe mit den festen Positionen $(0\ 0\ 2^{3/4})$ und $(0\ 0\ 2^{2/3})$ bzw. $(0\ 0\ 3^{1/4})$ und $(0\ 0\ 3^{1/3})$ überlagern und deren Intensitäten mit dem Magnetfeld variieren. Dies könnte bedeuten, daß die magnetischen Phasen bei 2 K und 7.5 K qualitativ verschieden sind und somit vertikale Grenzen im (H, T) -Phasendiagramm existieren müssen. In den bisher bekannten Phasendiagrammen gibt es jedoch keine solchen Grenzen. Andererseits finden sich Hinweise auf ein extrem stark hysteretisches Verhalten in starken Unterschieden in den Phasenverläufen bei tiefen Temperaturen. Somit kann das Verhalten wie folgt interpretiert werden: Bei $T = 7.5$ K existiert die zum Reflex $(0\ 0\ 2^{3/4})$ zugehörige magnetische Ordnung für niedrige Magnetfelder und die zum Reflex $(0\ 0\ 2^{2/3})$ zugehörige magnetische Ordnung für höhere Magnetfelder unabhängig davon, ob das Magnetfeld ansteigt oder abfällt. Bei $T = 2$ K

bildet sich vom Nullfeld kommend für ansteigendes Magnetfeld zunächst ebenso die zum Reflex $(0\ 0\ 2\frac{3}{4})$ zugehörige magnetische Ordnung aus. Ist nun das System so stark kinetisch gehemmt, daß die thermische Energie nicht mehr ausreicht, um den Phasenübergang zwischen den beiden magnetischen Ordnungen auszuführen, verbleibt das System in dieser ersten magnetischen Ordnung. Es findet nur noch bei deutlich höheren Magnetfeldern der Übergang in die induzierte ferromagnetische Ordnung statt. Bei abnehmendem Magnetfeld bildet sich aus dem induzierten ferromagnetischen Zustand kommend die für höhere Magnetfelder typische magnetische Ordnung mit dem zugehörigen Reflex $(0\ 0\ 2\frac{2}{3})$ aus. Durch die gleichermaßen auftretende kinetische Hemmung findet bei weiter abnehmendem Magnetfeld nur noch der Phasenübergang in den antiferromagnetischen Grundzustand statt.

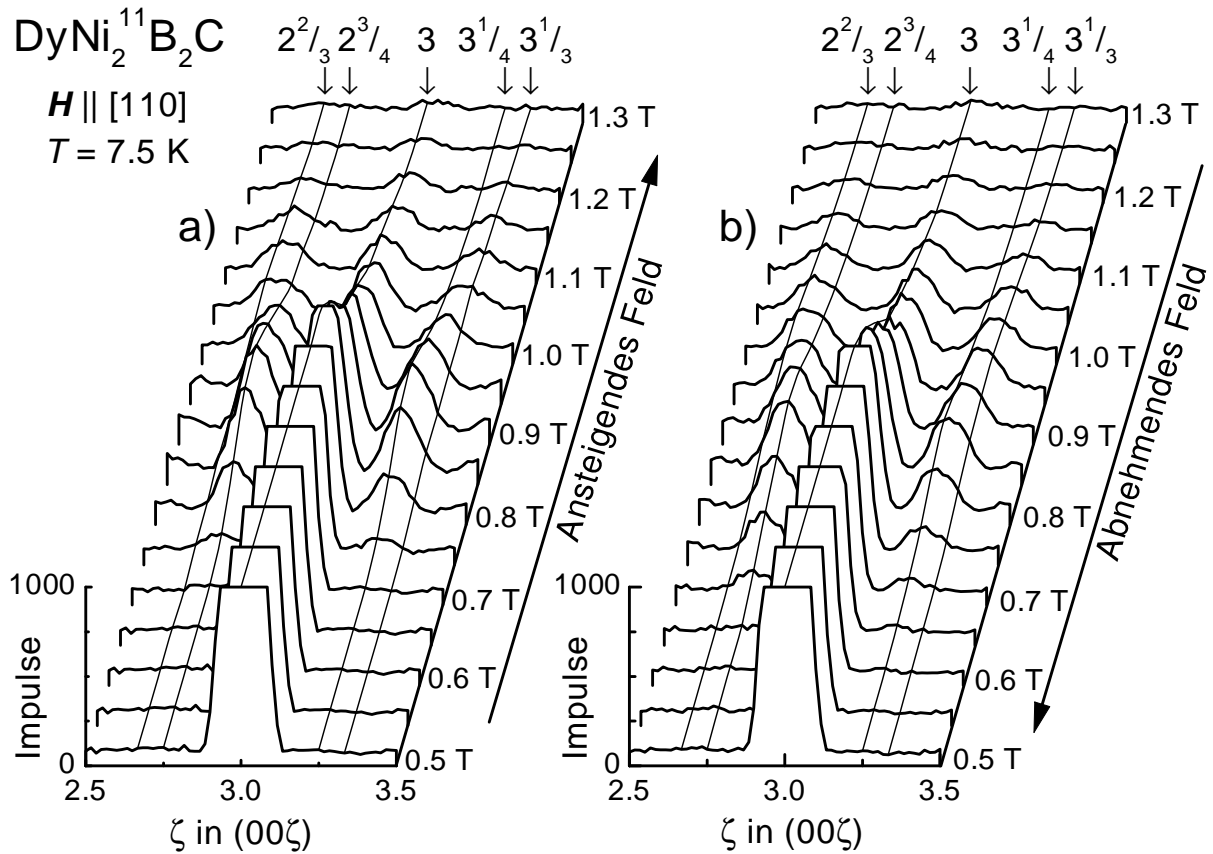


Abb. 46: Ausschnitt aus Neutronendiffraktogrammen von einkristallinem DyNi₂¹¹B₂C im a) ansteigenden und b) abnehmenden vertikalen Magnetfeld $\mathbf{H} \parallel [110]$ bei einer Temperatur von $T = 7.5$ K (Experiment D15 am ILL Grenoble, $\lambda = 0.12$ nm). Die Positionen der magnetischen Reflexe sind mit Führungslinien gekennzeichnet. Impulswerte größer 1000 sind gekappt.

In Abb. 47 ist die Magnetfeldabhängigkeit der Intensitäten von ausgewählten Reflexen dargestellt. Für alle Reflexe bei $T = 2$ K sowie die Reflexe (001) und (002) bei $T = 7.5$ K werden die Intensitäten mittels Omega-Scans bestimmt. Hierzu werden, ausgehend von der exakten Reflexposition, die Detektorimpulse für verschiedene Drehwinkel Omega der Probe gezählt. Aus dem Ergebnis wird die Reflexintensität nach dem LEHMANN-LARSEN-Verfahren [186] ermittelt.

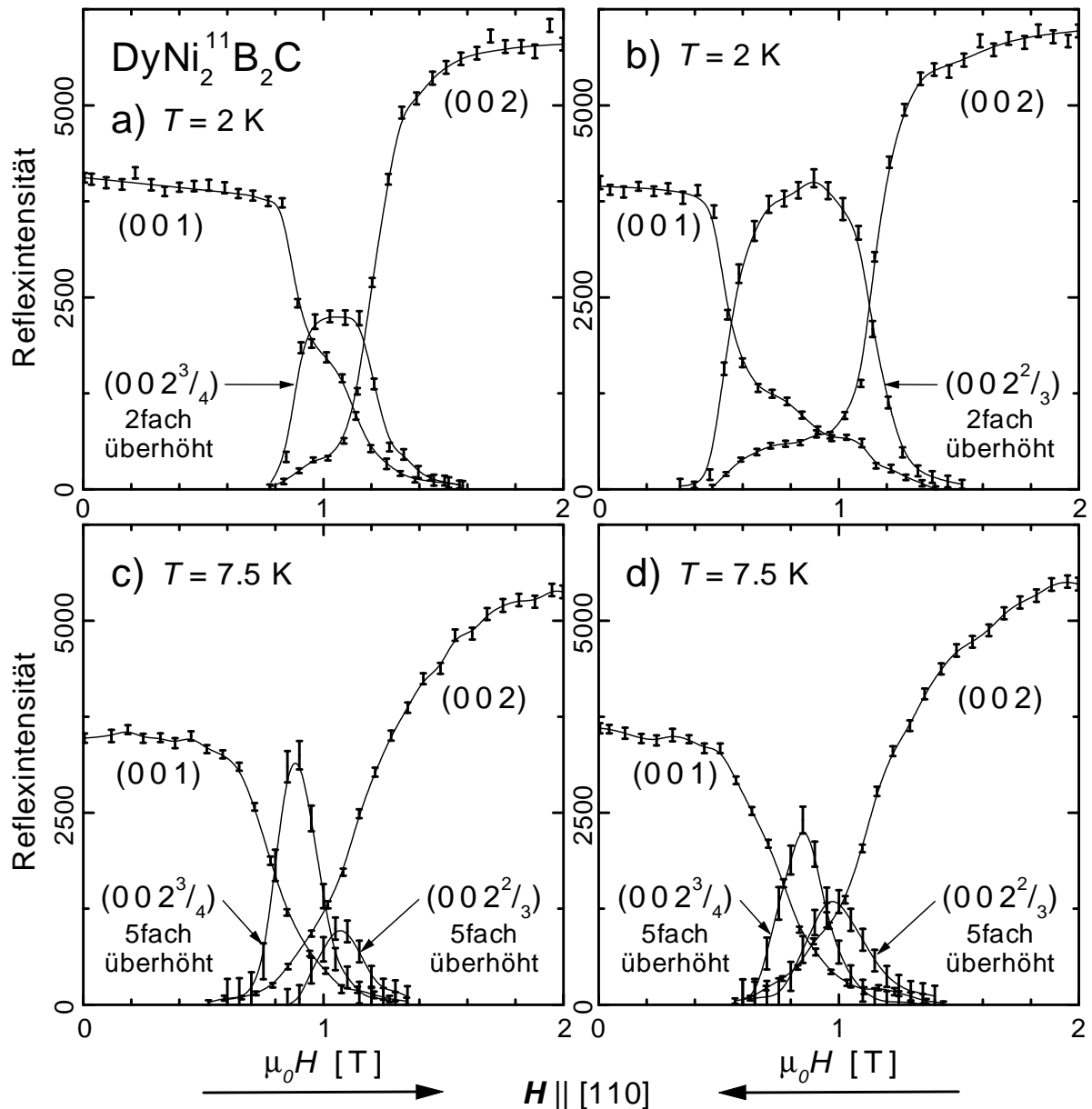


Abb. 47: Intensität der magnetischen Reflexe von einkristallinem $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ im a) und c) ansteigenden bzw. b) und d) abnehmenden vertikalen Magnetfeld $H \parallel [110]$ bei einer Temperatur von a) und b) $T = 2$ K bzw. c) und d) $T = 7.5$ K. Die Intensität der Reflexe $(00 2^{3/4})$ und $(00 2^{2/3})$ ist überhöht dargestellt.

Da sich bei $T = 7.5$ K die Reflexe $(0\ 0\ 2^{3/4})$ und $(0\ 0\ 2^{2/3})$ auf Grund der begrenzten Geräteauflösung überlagern, werden deren Intensitäten aus den Diffraktogrammen entlang der (00ζ) -Richtung durch eine Anpassung mit zwei GAUSS-Kurven an den festen Positionen $\zeta_1 = 2^{3/4}$ und $\zeta_2 = 2^{2/3}$ ermittelt.

Für $T = 2.0$ K ergeben sich aus den Intensitätsverläufen der ausgewählten Reflexe jeweils zwei Phasenübergänge bei 0.85 T und 1.25 T für ansteigendes und bei 0.55 T und 1.15 T für abnehmendes Magnetfeld. Im Nullfeld weist nur der $(00\ 1)$ -Reflex magnetische Anteile auf, die aus der antiparallelen Ausrichtung der Dy³⁺-Momente in benachbarten *ab*-Ebenen resultieren. In hohen Magnetfeldern erzeugt die induzierte ferromagnetische Ordnung Beiträge zum $(0\ 0\ 2)$ -Reflex. Die magnetischen Phasen im Zwischenfeldbereich werden durch den $(0\ 0\ 2^{3/4})$ -Reflex für ansteigendes Magnetfeld und den $(0\ 0\ 2^{2/3})$ -Reflex für abnehmendes Magnetfeld charakterisiert. Beide magnetischen Ordnungen besitzen ferromagnetische Komponenten, die sich im $(00\ 2)$ -Reflex äußern. Weiterhin sind Beiträge zum $(00\ 1)$ -Reflex zu beobachten.

Für $T = 7.5$ K kann die Lage der Phasenübergänge nur grob bestimmt werden, da die Reflexintensitäten sich nur allmählich und nicht abrupt mit dem Magnetfeld ändern. Dabei sind die Unterschiede zwischen ansteigendem und abnehmendem Magnetfeld gering. In beiden Fällen werden durch die Intensitätsänderungen der $(00\ 1)$ - und $(00\ 2)$ -Reflexe zwei Phasenübergänge bei 0.75 T und 1.15 T angezeigt. Im Zwischenfeldbereich weisen die $(0\ 0\ 2^{3/4})$ - und $(0\ 0\ 2^{2/3})$ -Reflexe Intensitätsmaxima bei 0.85 T bzw. 1.0 T auf. Dieses Verhalten legt die Abfolge von vier magnetischen Ordnungen nahe. Sie entsprechen prinzipiell denen für $T = 2.0$ K, wobei die beiden magnetischen Ordnungen im Zwischenfeldbereich bei $T = 7.5$ K sowohl für ansteigendes als auch für abnehmendes Magnetfeld beobachtet werden.

Die in Abb. 48 dargestellten Diffraktogramme bei einem Magnetfeld von 1.0 T verdeutlichen noch einmal das Verhalten für die beiden Temperaturen: Während für $T = 7.5$ K nur geringe Unterschiede in den Meßkurven für ansteigendes und abnehmendes Magnetfeld festgestellt werden können, weichen die Daten für $T = 2.0$ K erheblich voneinander ab. Sowohl die Positionen als auch die Intensitäten der Reflexe sind verschieden. Weiterhin treten in dem Diffraktogramm bei ansteigendem Magnetfeld neben den bisher erläuterten Reflexen $(0\ 0\ 2^{3/4})$, $(0\ 0\ 3)$ und $(0\ 0\ 3^{1/4})$ noch intensitätsschwächere Reflexe an den Positionen $(0\ 0\ 2^{1/2})$ und $(00\ 3^{1/2})$ auf. Reflexe mit geringerer Intensität können bei $(0\ 0\ 2^{1/4})$ und $(00\ 3^{3/4})$ nachgewiesen werden. Die Existenz dieser magnetischen Reflexe höherer Ordnung und die quantitative Analyse der Intensitätsverhältnisse zwischen ihnen liefern wichtige Informationen für die im

folgenden Abschnitt beschriebene Bestimmung der magnetischen Struktur für diese Phase.

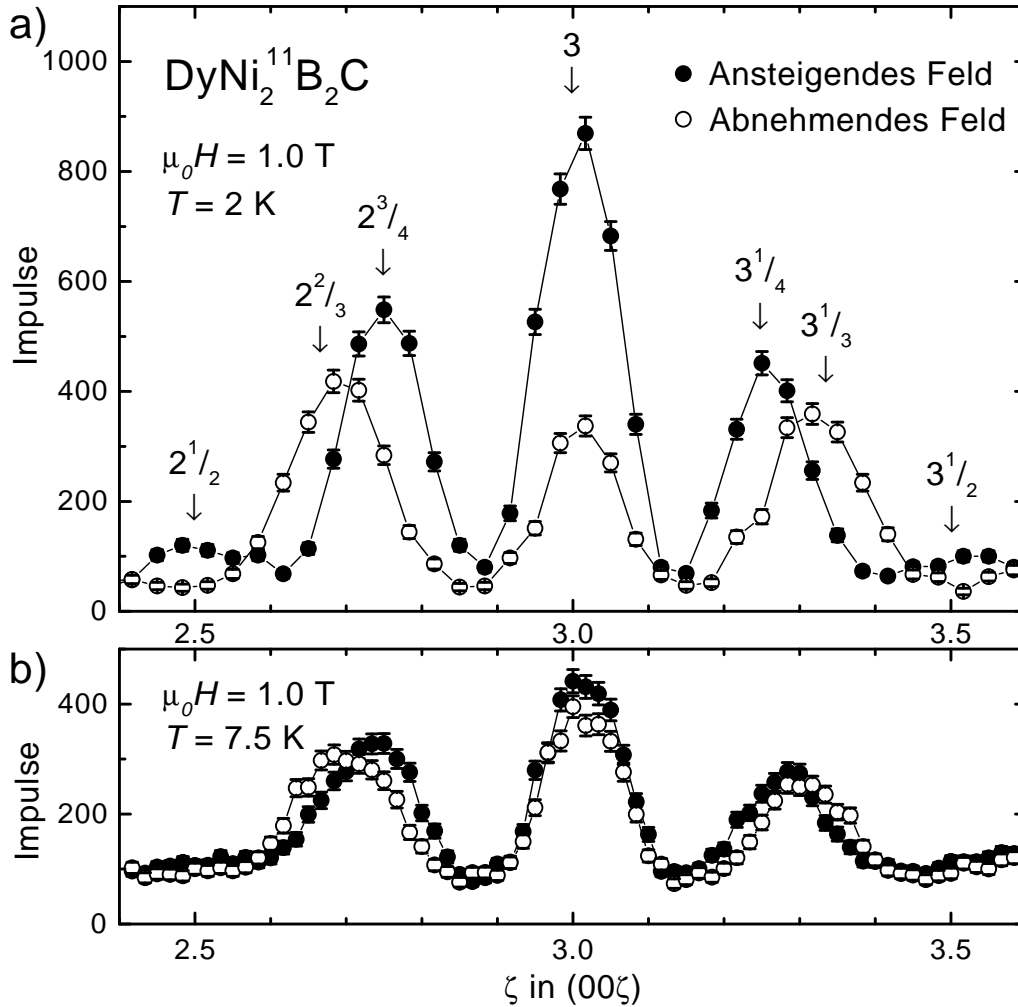


Abb. 48: Ausschnitt aus Neutronendiffraktogrammen von einkristallinem $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ bei einer Temperatur von a) $T = 2$ K und b) $T = 7.5$ K in einem vertikalen Magnetfeld $\mathbf{H} \parallel [110]$ mit $\mu_0 H = 1.0$ T, wobei von der Vorgeschichte zwischen ansteigendem bzw. abnehmenden Magnetfeld zu unterscheiden ist. (Experiment D15 am ILL Grenoble, $\lambda = 0.12$ nm).

8.3 Bestimmung der magnetischen Ordnung und Modellbildung

An $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen wurden bisher nur Neutronenbeugungsexperimente ohne Magnetfeld durchgeführt [126], anhand derer die im Abschnitt 3.3 beschriebene antiferromagnetische Struktur AF1 bestimmt wurde. Das Auftreten der zugehörigen Reflexe mit einer ungeradzahli-

bestätigt dieses Strukturmodell für Magnetfelder unterhalb des ersten Phasenüberganges. Für höhere Magnetfelder wurden für die magnetischen Strukturen Vorschläge aus Magnetisierungsmessungen abgeleitet [183, 185], die jedoch unvollständig sind, da sie für Magnetfelder parallel zur [110]-Richtung jeweils nur eine magnetische Ordnung neben der rein induzierten ferromagnetischen Ordnung postulieren. Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits erläutert, werden in den eigenen Neutronenbeugungsexperimenten jedoch zwei verschiedene magnetische Ordnungen in diesem Feldbereich nachgewiesen, für die im Weiteren die genaue Bestimmung der magnetischen Struktur ausgeführt wird. Dies wird anhand der Diffraktogramme für $T = 2.0$ K durchgeführt, da für diese Temperatur die Existenzbereiche der einzelnen magnetischen Phasen klar voneinander getrennt sind.

Im ansteigenden Magnetfeld tritt im Bereich von 0.85 T bis 1.25 T eine magnetische Ordnung auf, die magnetische Beiträge zu Reflexen an den Positionen $(h\ k\ l) \pm (0\ 0\ n/4)$ liefert. Hierbei sind h , k , l und n ganze Zahlen, und die Summe $h + k + l$ ist geradzahlig. Der fundamentale Propagationsvektor dieser magnetischen Ordnung ist somit $(0\ 0\ 1/4)$. Die magnetische Elementarzelle besteht demzufolge aus vier in c -Richtung aneinandergereihten kristallographischen Elementarzellen. Diese magnetische Phase wird im Folgenden mit AF4 bezeichnet.

Bei der Bestimmung der magnetischen Struktur für die Phase AF4 wird von folgenden Annahmen und experimentellen Ergebnissen ausgegangen:

1.) Die Dy³⁺-Momente sind in [110]-, $[\bar{1}\bar{1}0]$ -, $[\bar{1}\bar{1}0]$ - oder $[\bar{1}10]$ -Richtung orientiert. Dies sind die auf Grund der tetragonalen Raumgruppe symmetrieäquivalenten Richtungen zur [110]-Richtung. Durch das angelegte Magnetfeld in [110]-Richtung wird jedoch die tetragonale Symmetrie gebrochen und die Äquivalenz dieser Raumrichtungen aufgehoben. Diese Annahme wird analog zu den Überlegungen von V. A. KALATSKY und V. L. POKROVSKY [179] für HoNi₂B₂C abgeleitet. Bei Magnetisierungsmessungen kann bei den experimentell zur Verfügung stehenden Magnetfeldern nur für Magnetfelder entlang der [110]-Richtung der Sättigungswert für die Magnetisierung erreicht werden [183]. Die vorwiegend durch die Kristallfeldeffekte hervorgerufene Richtungsanisotropie ist demzufolge so stark, daß das auf rund 60 T abgeschätzte Anisotropiefeld [179] deutlich höher ist als das Magnetfeld, in dem die Phase AF4 existiert. Die [110]-Richtung ist somit die magnetisch leichte Richtung, entlang der sich die einzelnen Dy³⁺-Momente ausrichten. Sie weisen bei tiefen Temperaturen den vollen Sättigungswert auf.

2.) Die Dy³⁺-Momente in einer **ab**-Ebene sind ferromagnetisch ausgerichtet. Diese Aussage ergibt sich aus dem Neutronenbeugungsexperiment, da für die Phase AF4 keine Reflexe mit

Propagationsvektoren gefunden werden können, die Komponenten in *a*- oder *b*-Richtung besitzen.

3.) Aus dem experimentell bestimmten fundamentalen Propagationsvektor $(0\ 0\ \frac{1}{4})$ ergibt sich die magnetische Elementarzelle mit einer Ausdehnung von vier kristallographischen Elementarzellen in *c*-Richtung. In dieser magnetischen Elementarzelle befinden sich auf insgesamt acht Plätzen Dy^{3+} -Ionen. Zusammen mit den beiden ersten Aussagen bedeutet dies, daß sich die magnetische Struktur der Phase AF4 als Stapelfolge von acht *ab*-Ebenen beschreiben läßt, in denen die magnetischen Dy^{3+} -Momente jeweils ferromagnetisch entlang der $[110]$ -, $[\bar{1}\bar{1}0]$ -, $[\bar{1}10]$ - oder $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet sind. Im Folgenden werden diese Ebenen mit den Symbolen \uparrow , \rightarrow , \downarrow bzw. \leftarrow veranschaulicht.

4.) Im Existenzbereich der Phase AF4 weisen Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit vom Magnetfeld ein Plateau auf, das bei einem Viertel des Sättigungswertes der Magnetisierung für hohe Magnetfelder liegt [164, 183]. Unter Nutzung der Aussage 3.) folgt hieraus, daß die Grundeinheit der Phase AF4 aus zwei Ebenen \uparrow und drei Ebenenpaaren mit jeweils entgegengesetzter Momentorientierung besteht.

Es bleibt nun noch offen, wie die Abfolge der acht *ab*-Ebenen in *c*-Richtung ist und in welche Richtung die Dy^{3+} -Momente in den Ebenenpaaren mit jeweils entgegengesetzter Orientierung weisen, d. h. wieviele Ebenenpaare $\uparrow\downarrow$ und $\rightarrow\leftarrow$ sich ausbilden. Für die Analyse ist ein Vergleich des magnetischen Verhaltens von $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit dem von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ hilfreich, da beide Substanzen im Nullfeld bei tiefen Temperaturen die gleiche antiferromagnetische Struktur besitzen. Dies weist darauf hin, daß die Richtungsanisotropie auf Grund der Kristallfeldeffekte ähnlich ist. Wie im Abschnitt 3.2 erläutert, bildet sich in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in einem Temperaturbereich von 5 K bis 6.5 K eine inkommensurable antiferromagnetische Struktur mit dem Propagationsvektor $(0\ 0\ 0.915)$ aus, in der die Ho^{3+} -Momente ferromagnetisch innerhalb der *ab*-Ebenen und in *c*-Richtung spiralförmig orientiert sind. Die Herausbildung dieser magnetischen Ordnung wird mit einem breiten Maximum in der verallgemeinerten Suszeptibilität erklärt. Unter der Annahme, daß die elektronische Struktur in $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ähnlich der in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist, werden die *RKKY*-Wechselwirkungen der Dy^{3+} -Momente ebenfalls eine spiralförmige *c*-Achsen-modulierte inkommensurable Struktur favorisieren. Der Wellenvektor des Suszeptibilitätsmaximums und somit auch der Propagationsvektor der magnetischen Struktur ist jedoch stark von der Seltenen Erde abhängig, was in den im Abschnitt 5.3 beschriebenen Untersuchungen von $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben ($\text{R}' = \text{Lu}, \text{Y}, \text{La}$) anhand der resultierenden Propagationsvektoren mit

Werten von $(0\ 0\ 0.86)$ bis $(0\ 0\ 0.92)$ gezeigt wird. In den Neutronendiffraktogrammen der Phase AF4 von DyNi₂¹¹B₂C treten die stärksten magnetischen Reflexe mit nichtganzzahligen MILLER-schen Indizes an Positionen auf, die mit dem Propagationsvektor $(0\ 0\ \frac{3}{4}) = (0\ 0\ 0.75)$ beschrieben werden können. Für eine spiralförmige magnetische Struktur bedeutet dies, daß sich die Orientierung der Dy³⁺-Momente in zwei benachbarten *ab*-Ebenen um jeweils $\frac{3}{8}$ Drehungen ändert. Diese Ausgangssituation für die weitere Modellbildung ist in Abb. 49 dargestellt.

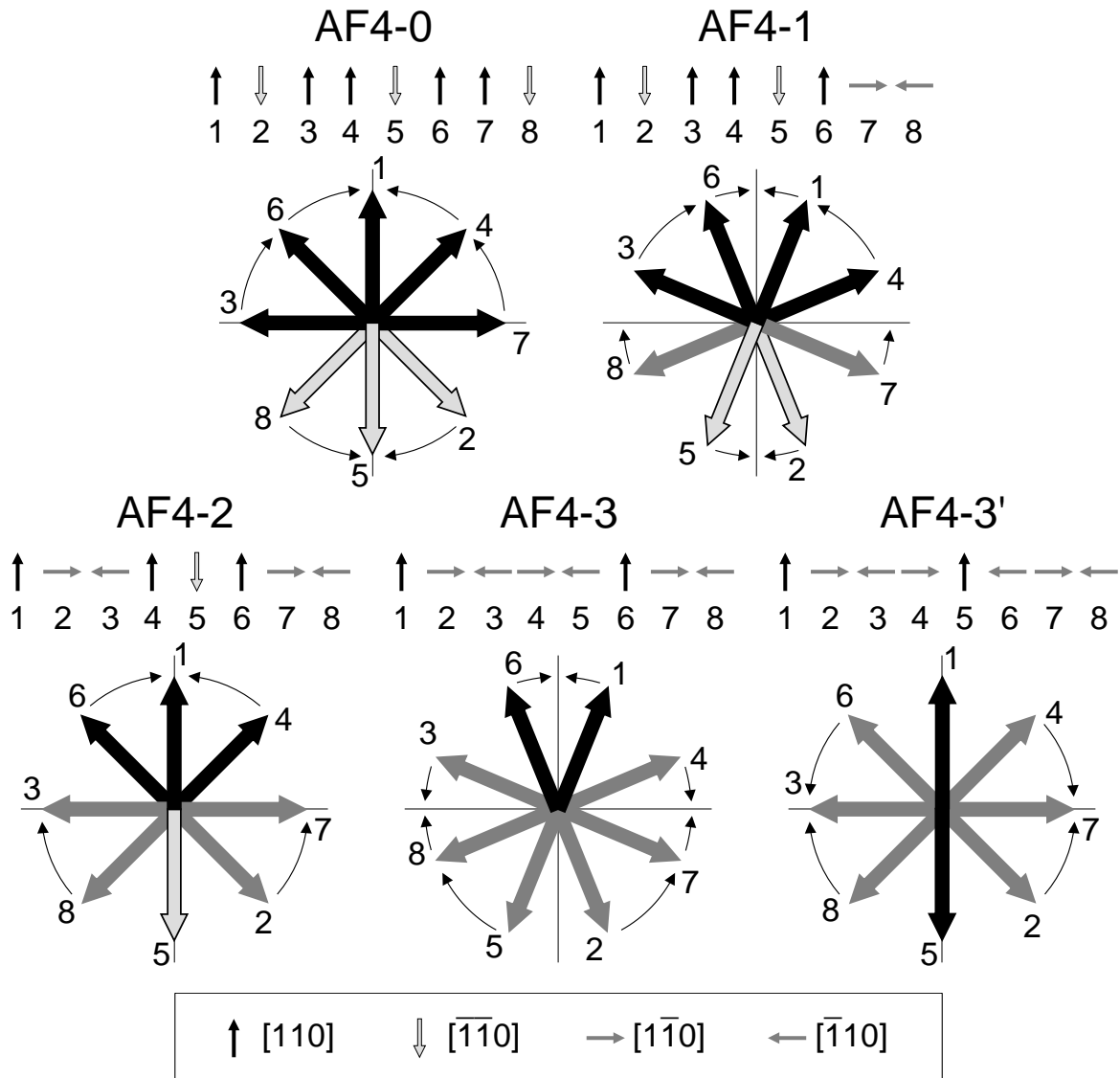


Abb. 49: Aus einer spiralförmigen magnetischen Struktur mit einem Propagationsvektor von $(0\ 0\ \frac{3}{4})$ abgeleitete mögliche AF4-Strukturen. Die dünnen gekrümmten Pfeile geben hierbei die Richtungskorrekturen an. Durch die Pfeilleiste werden die Momentrichtungen der jeweils acht in *c*-Richtung gestapelten ferromagnetischen *ab*-Ebenen veranschaulicht. Bei der Bezeichnung der magnetischen Strukturen gibt die Zahl hinter dem Bindestrich die Anzahl der Ebenenpaare an, deren Momente quer zum Magnetfeld $\mathbf{H} \parallel [110]$ liegen.

Bei einer regelmäßigen spiralförmigen Ausrichtung sind die Dy^{3+} -Momente jedoch in mehreren **ab**-Ebenen nicht entlang einer der geforderten vier Richtungen orientiert. Bei der hier vorgestellten Modellbildung erfolgt die erforderliche Korrektur mit einem Verfahren, das im Folgenden beispielhaft anhand der magnetischen Struktur AF4-2 erläutert wird: Die entstehende magnetische Ordnung soll zwei Ebenenpaare mit Momentorientierungen senkrecht zum Magnetfeld besitzen, d. h. in Abb. 49 müssen am Ende für jeweils zwei Ebenen die Momente nach links bzw. nach rechts zeigen. Als Konsequenz ergibt sich, daß in den restlichen Ebenen dreimal die Momente nach oben in Richtung des Magnetfeldes und einmal nach unten zeigen müssen. Ausgangspunkt ist die spiralförmige Ausrichtung mit jeweils $\frac{3}{8}$ Drehungen zwischen den einzelnen Ebenen. Die Momentorientierungen in den Ebenen werden nun so korrigiert, daß mit möglichst geringen Drehungen der gewünschte Zustand erreicht werden kann. Die Momente der Ebenen 1, 3, 5 und 7 zeigen bereits in die korrekte Richtung. Die Ausrichtung in den Ebenen 4 und 6 wird nach oben, in der Ebene 2 nach rechts und in der Ebene 8 nach links korrigiert. Es ergibt sich für die magnetische Struktur AF4-2 die Abfolge $\uparrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \downarrow \uparrow \rightarrow \leftarrow$. Die einzige Abweichung von diesem Verfahren ergibt sich bei der magnetischen Ordnung AF4-3' für die Ebene 5, in der die Momentorientierung um $\frac{1}{2}$ Drehung korrigiert wird.

Die Modellbildung nach dieser Vorgehensweise führt zu den fünf in Abb. 49 dargestellten magnetischen Strukturen. Eine Berechnung der Intensitäten aller BRAGG-Reflexe, die im durchgeführten Beugungsexperiment mit unpolarisierten Neutronen vermessen werden können, ergibt, daß alle fünf magnetischen Strukturen die gleichen Diffraktogramme erzeugen. Ein charakteristisches Merkmal zum Vergleich der berechneten mit den experimentellen Daten ist das Verhältnis der Intensitäten der Reflexe $(0\ 0\ 2\frac{1}{4}) = (0\ 0\ 2) + (0\ 0\ \frac{1}{4})$, $(0\ 0\ 2\frac{1}{2}) = (0\ 0\ 2) + (0\ 0\ \frac{1}{2})$ und $(0\ 0\ 2\frac{3}{4}) = (0\ 0\ 2) + (0\ 0\ \frac{3}{4})$ zueinander, da es die Anteile der verschiedenen Ordnungen des fundamentalen Propagationsvektors $(0\ 0\ \frac{1}{4})$ an der magnetischen Struktur wiedergibt. Eine Anpassung des in Abb. 48 dargestellten Neutronendiffraktogrammes des $\text{DyNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalles bei $T = 2.0\ \text{K}$ und $\mu_0 H = 1.0\ \text{T}$ im ansteigenden Magnetfeld $\mathbf{H} \parallel [110]$ ergibt ein Verhältnis von $I(0\ 0\ 2\frac{1}{4}) : I(0\ 0\ 2\frac{1}{2}) : I(0\ 0\ 2\frac{3}{4}) = 6.1 : 16.8 : 100.0$, das innerhalb des Fehlers der ersten beiden Werte von ± 3.0 mit dem berechneten Verhältnis von $3.8 : 19.3 : 100.0$ für die fünf Strukturmodelle der magnetischen Phase AF4 übereinstimmt.

Aus den vier weiter vorn aufgeführten Grundaussagen zur magnetischen Phase AF4 lassen sich 119 verschiedene Modelle für die magnetische Struktur ableiten, wenn magnetische Ordnungen als identisch betrachtet werden, die sich durch einen anderen Startpunkt bei der Beschreibung

der Ebenensequenz, durch eine Umkehrung des Richtungssinnes der *c*-Achse oder durch ein Vertauschen der $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit der $[\bar{1}10]$ -Richtung ineinander überführen lassen. Im Anhang 9 sind alle Strukturmodelle zusammen mit den resultierenden Intensitätsverhältnissen für die drei charakteristischen Reflexe aufgeführt. Nur für die fünf bereits vorgestellten magnetischen Strukturen stimmen die berechneten Intensitätsverhältnisse mit den experimentell ermittelten überein. Das Neutronenbeugungsexperiment ergibt somit für die Phase AF4 als mögliche magnetische Strukturen die Ebenensequenzen AF4-0: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$, AF4-1: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rightarrow\leftarrow$, AF4-2: $\uparrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rightarrow\leftarrow$, AF4-3: $\uparrow\rightarrow\leftarrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\rightarrow\leftarrow$ und AF4-3': $\uparrow\rightarrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\rightarrow\leftarrow$.

In den Diffraktogrammen bei $T = 2.0$ K treten für abnehmendes Magnetfeld im Bereich von 0.55 T und 1.15 T Reflexe an den Positionen $(h\ k\ l) \pm (0\ 0\ \frac{2}{3})$ auf, wobei *h*, *k* und *l* ganze Zahlen sind und die Summe $h + k + l$ geradzahlig ist. Die dazu korrespondierende magnetische Ordnung weist somit den Propagationsvektor $(0\ 0\ \frac{2}{3})$ auf und besitzt eine magnetische Elementarzelle, die aus drei in *c*-Richtung aneinandergereihten kristallographischen Elementarzellen besteht. Diese magnetische Phase AF3 erzeugt im Gegensatz zur Phase AF4 nur magnetische Beiträge an Reflexpositionen erster Ordnung des Propagationsvektors sowie an Positionen des kristallographischen Gitters, d. h. an den prinzipiell für eine magnetische Elementarzelle mit dreifacher Gitterkonstante *c* weiterhin möglichen Positionen $(h\ k\ l) \pm (0\ 0\ \frac{1}{3})$ lassen sich in den Diffraktogrammen keine Reflexe finden. Dies schränkt die möglichen magnetischen Strukturen für die Phase AF3 stark ein.

Die Vorgehensweise für die Bestimmung der magnetischen Struktur der Phase AF3 ist analog zu der für die Phase AF4. Die ersten beiden Grundaussagen zur Phase AF4 gelten unverändert auch für die Phase AF3. Die Aussage 3.) wird auf Grund des Propagationsvektors $(0\ 0\ \frac{2}{3})$ für die Phase AF3 dahingehend abgewandelt, daß die sich periodisch in *c*-Richtung wiederholende Sequenz aus sechs **ab**-Ebenen besteht, in denen die Dy³⁺-Momente jeweils in eine der vier symmetrieäquivalenten $[110]$ -Richtungen weisen. Messungen der Magnetisierung ergeben für die Phase AF3 einen Wert von $\frac{1}{3}$ der Sättigungsmagnetisierung in hohen Magnetfeldern [164, 183]. Daraus folgt als Aussage 4.), daß in zwei der sechs **ab**-Ebenen die Dy³⁺-Momente in Richtung des angelegten Magnetfeldes zeigen, und daß sich die Magnetisierung der verbliebenen vier **ab**-Ebenen paarweise aufheben muß. Wird eine spiralförmige Momentorientierung mit einer $\frac{1}{3}$ -Drehung zwischen den Dy³⁺-Momenten benachbarter **ab**-Ebenen als Ausgangspunkt für die Modellbildung verwendet, lassen sich mit diesen Vorgaben die beiden in Abb. 50 dargestellten Möglichkeiten für die magnetische Struktur der Phase AF3 ableiten.

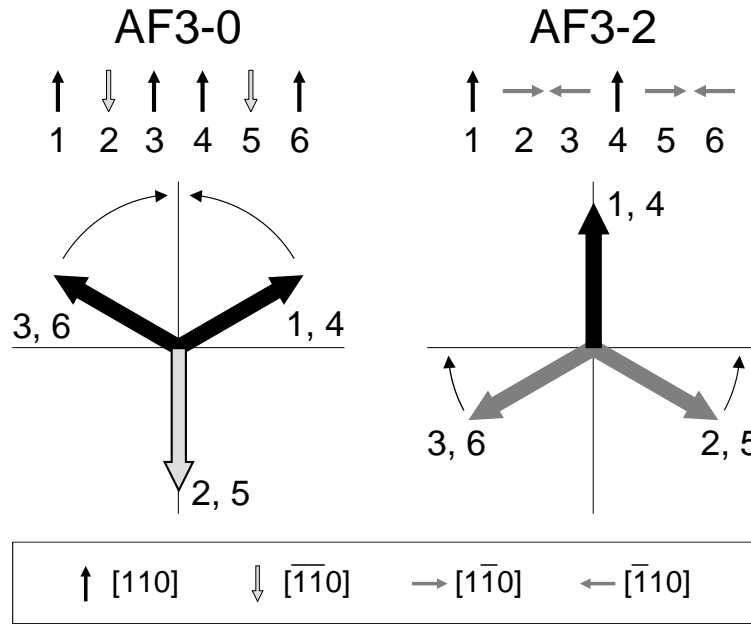


Abb. 50: Aus einer spiralförmigen magnetischen Struktur mit einem Propagationsvektor von $(00\frac{2}{3})$ abgeleitete AF3-Strukturen. Die Momentenrichtungen der jeweils sechs in c -Richtung gestapelten ferromagnetischen ab -Ebenen werden durch die Pfeilleiste veranschaulicht. Bei der Bezeichnung der magnetischen Strukturen gibt die Zahl hinter dem Bindestrich die Anzahl der Ebenenpaare an, deren Momente quer zum Magnetfeld $\mathbf{H} \parallel [110]$ liegen.

Die Berechnung der Neutronendiffraktogramme für die magnetische Struktur AF3-0 mit der Momentanordnung $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow$ und für AF3-2 mit $\uparrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \leftarrow$ zeigt, daß die Intensitäten aller experimentell zur Verfügung stehenden Reflexe für beide magnetischen Ordnungen identisch sind. Die Werte sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des durchgeführten Neutronenbeugungsexperimentes.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß mittels Neutronendiffraktion für alle in Abhängigkeit vom Magnetfeld parallel zur $[110]$ -Richtung auftretenden Phasen die magnetischen Strukturen bestimmt werden können, für die beiden Phasen im mittleren Feldbereich jedoch mehrere Möglichkeiten in Betracht kommen. Im folgenden Abschnitt werden unter anderem aus dem Vergleich der Ergebnisse mit Molekularfeld-Rechnungen und der Diskussion des Einflusses weiterer Wechselwirkungen zusätzliche Kriterien für die Auswahl des richtigen Strukturmodelles für die verschiedenen magnetischen Ordnungen erarbeitet.

8.4 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Molekularfeld-Rechnungen

Zur Bestimmung des Phasendiagrammes der magnetischen Ordnung von DyNi₂B₂C als Funktion der Temperatur und des angelegten Magnetfeldes parallel zur [110]-Richtung wurden von A. AMICI, Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme Dresden, Molekularfeld-Rechnungen ausgeführt. Das Vorgehen ist analog zu dem im Artikel [180] für HoNi₂B₂C ausführlich beschriebenen und soll hier nur kurz erläutert werden.

Das magnetische System von DyNi₂B₂C wird anhand des HAMILTON-Operators

$$\hat{H} = \sum_i [\hat{H}_{cf}(\mathbf{J}_i) - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B}] - \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{J}(i,j) \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j$$

beschrieben [187], wobei $\hat{H}_{cf}(\mathbf{J}_i)$ den Einionen-Anteil des Kristallfeldes in Termen des totalen Momentes \mathbf{J}_i des i -ten Dy³⁺-Ions darstellt, $\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B}$ die ZEEMAN-Wechselwirkung zwischen der lokalen magnetischen Induktion \mathbf{B} und dem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}_i = \mu_B g \mathbf{J}_i$ mit μ_B als BOHRsches Magneton und $g = 4/3$ als gyromagnetisches Verhältnis von Dy³⁺, und die zweite Summe die effektive RKKY-Wechselwirkung mit der Wechselwirkungskonstanten $\hat{J}(i,j)$. Die direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist in DyNi₂B₂C nicht relevant. Somit kann die magnetische Induktion \mathbf{B} unabhängig vom Ort verwendet werden.

Auf Grund der großen Momente kann auf den HAMILTON-Operator die Molekularfeld-Näherung angewendet werden, d. h. Fluktuationen der Momente um ihre Gleichgewichtslage werden vernachlässigt. Nach Einführung des thermischen Erwartungswertes $\langle \mathbf{J}_i \rangle$ können die einzelnen Gitterplätze entkoppelt werden. Es ergibt sich der Einionen-HAMILTON-Operator in Molekularfeld-Näherung [187] zu

$$\hat{H}_{mf}(i) = \hat{H}_{cf}(\mathbf{J}_i) - \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{B}_i^e + \frac{1}{2} \langle \mathbf{J}_i \rangle \sum_j \hat{J}(i,j) \langle \mathbf{J}_j \rangle$$

bei Verwendung eines effektiven Molekularfeldes

$$\mathbf{B}_i^e = \mu_B g \mathbf{B} + \sum_j \hat{J}(i,j) \langle \mathbf{J}_j \rangle \quad .$$

Damit kann für einen vorgegebenen Satz an Werten für $\langle \mathbf{J}_i \rangle$ der HAMILTON-Operator für das i -te Dy³⁺-Ion berechnet werden. Nach numerischer Diagonalisierung läßt sich die Zustandssumme

und somit die Freie Energie und das korrespondierende mittlere Moment $\langle J_i \rangle$ ermitteln. Dieses Moment dient nun wiederum als neuer Ausgangspunkt der Berechnung. Dieses Verfahren wird für alle zu betrachtenden Dy^{3+} -Ionen mehrfach wiederholt, bis eine selbstkonsistente Lösung erreicht ist.

Zur Reduzierung der Zahl der unabhängigen Parameter werden zwei Annahmen für $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gemacht, die bereits im Abschnitt 8.3 erläutert wurden: 1.) Die Momente einer **ab**-Ebene sind ferromagnetisch orientiert. Damit wird die Berechnung auf eine Dimension entlang der **c**-Richtung reduziert. 2.) Die **c**-Richtung ist die magnetisch schwere Achse des Systems, d. h. die Momente liegen in der **ab**-Ebene. Kleine Momentkomponenten in **c**-Richtung werden vernachlässigt. Die als letztes notwendigen *RKKY*-Wechselwirkungskonstanten $\hat{J}(i, j)$ werden durch sukzessive Anpassung des Modelles an die durch Magnetsierungsmessungen in Abhängigkeit vom Magnetfeld bestimmten Phasengrenzen [183] gewonnen.

Molekularfeld-Rechnungen nach diesem Verfahren führen zu dem in Abb. 51 dargestellten Verlauf der Freien Energie als Funktion des Magnetfeldes. Die Kurven der einzelnen magnetischen Strukturen sind jeweils für den Magnetfeldbereich eingezeichnet, in dem sie sich bei den Berechnungen als stabil erweisen. Es stellt sich heraus, daß in ausgedehnten Magnetfeldbereichen prinzipiell mehr als eine magnetische Struktur existieren kann. Im Bereich der Phasenübergänge führt dies zu Überschneidungen von Linien.

In die durchgeführten Berechnungen sind als experimentelle Daten die Lagen der Phasenübergänge eingegangen, jedoch keine Eigenschaften der magnetischen Strukturen wie Propagationsvektoren oder Momentorientierungen auf einzelnen Gitterplätzen. Um so erfreulicher ist, daß die Molekularfeld-Rechnungen genau zu den magnetischen Strukturen führen, die durch die Neutronendiffraktion experimentell bestimmt werden. Diese Übereinstimmung betrifft nicht nur die Propagationsvektoren bzw. die an sie geknüpfte Ausdehnung der magnetischen Elementarzellen, sondern auch die verschiedenen Realisierungsvarianten für die beiden Phasen AF4 und AF3 für mittlere Magnetfelder. Im Folgenden wird zunächst das prinzipielle Verhalten der magnetischen Ordnung in Abhängigkeit vom Magnetfeld diskutiert, um anschließend auf die Feinheiten für die magnetischen Phasen AF4 und AF3 einzugehen. Dabei sind für die Diskussion nur die Energiewerte der verschiedenen magnetischen Strukturen relativ zueinander von Bedeutung.

Für Magnetfelder unterhalb 0.4 T besitzt die magnetische Phase AF1 die niedrigste Energie. Für diese magnetische Ordnung ist die Ausdehnung der magnetischen Elementarzelle gleich der der

kristallographischen Elementarzelle. Die magnetischen Momente der Dy³⁺-Ionen sind in den *ab*-Ebenen ferromagnetisch ausgerichtet und in benachbarten *ab*-Ebenen entgegengesetzt orientiert. Die Phase AF1 besitzt demzufolge keine resultierende Magnetisierung. Sie ist prinzipiell bis zu einem Magnetfeld von 1.1 T stabil.

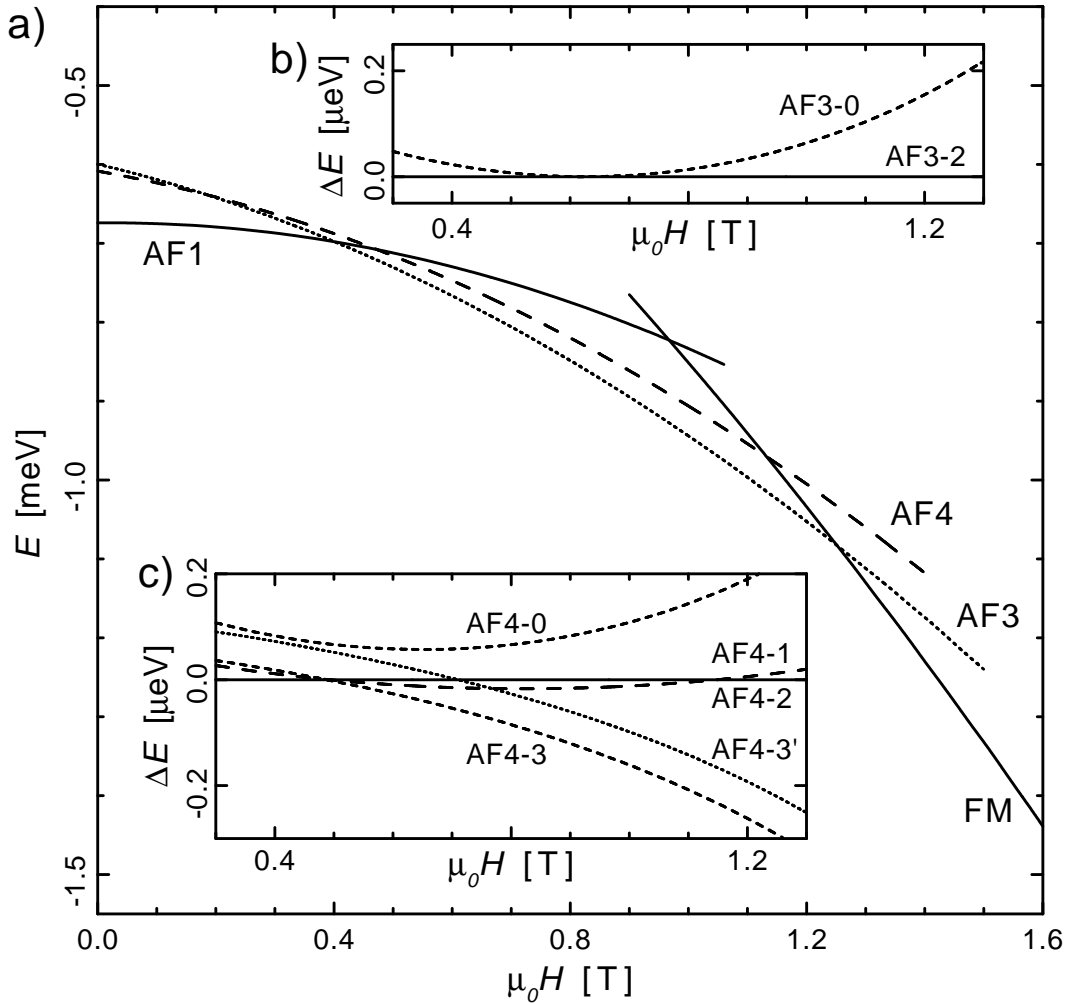


Abb. 51: Molekularfeld-Rechnungen für die magnetischen Strukturen von DyNi₂B₂C im Magnetfeld $\mathbf{H} \parallel [110]$: a) absolute Energie E , b) Differenz ΔE der Energien der AF3 - Strukturen in Bezug auf die Energie der AF3-2 - Struktur sowie c) Differenz ΔE der Energien der AF4 - Strukturen in Bezug auf die Energie der AF4-2 - Struktur. Beim Vergleich sind die verschiedenen Energieskalen zu beachten. Die Bezeichnung der magnetischen Strukturen entspricht denen im Abschnitt 8.3.

Bereits oberhalb von 0.5 T weisen jedoch die Phasen AF4 und AF3 niedrigere Energien als die Phase AF1 auf. Die magnetischen Elementarzellen dieser beiden Phasen sind in *c*-Richtung viermal bzw. dreimal so lang wie die kristallographische Elementarzelle. Sie erzeugen Magnetisierungen von $1/4$ bzw. $1/3$ des Sättigungswertes der voll ferromagnetisch geordneten Phase FM

und sind somit in mittleren Magnetfeldern energetisch günstiger als die Phase AF1. Dabei reicht das Stabilitätsgebiet der Phasen AF4 und AF3 vom Nullfeld bis zu Magnetfeldern von 1.4 T bzw. 1.5 T. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Phasen ist im gesamten Existenzbereich sehr klein, was nicht zuletzt in dem geringen Unterschied in der Magnetisierung beider Phasen in Höhe von $\frac{1}{12}$ des Sättigungswertes begründet ist. Die induzierte ferromagnetische Phase FM ist für Magnetfelder oberhalb 0.9 T stabil und besitzt ab 1.2 T die niedrigste Energie. Diese Ergebnisse der Molekularfeld-Rechnungen spiegeln sich in den experimentell bestimmten Phasendiagrammen für ansteigendes und abnehmendes Magnetfeld wider, die in Abb. 52 dargestellt sind. Zwar liegt der experimentell bestimmte Magnetfeldwert für den ersten Phasenübergang bei höheren Feldern als erwartet, jedoch können das Verhalten für mittlere Magnetfelder und die in diesem Bereich beobachteten Hystereseeffekte mit den theoretischen Ergebnissen erklärt werden. Die Phasenübergänge AF1 \leftrightarrow AF4 und AF4 \leftrightarrow AF3 zeigen bei tiefen Temperaturen Hystereseeffekte, d. h. sie liegen bei ansteigendem Magnetfeld bei deutlich höheren Werten als bei abnehmendem Magnetfeld. Dagegen ist der Phasenübergang AF3 \leftrightarrow FM nur mit einer geringen Hysterese behaftet. Ursache für diesen qualitativen Unterschied ist die verschiedene Höhe des Magnetisierungssprunges an den Phasengrenzen: beim Phasenübergang AF3 \leftrightarrow FM verändert sich die Magnetisierung um $\frac{2}{3}$ des Sättigungswertes im Gegensatz zu beträchtlich geringeren Veränderungen an den anderen Phasengrenzen. Dies äußert sich in den Ergebnissen der Molekularfeld-Rechnungen darin, daß in Abb. 51 der Schnittwinkel zwischen den Energiekurven am Phasenübergangspunkt AF3 \leftrightarrow FM groß ist. Der Schnittwinkel zwischen den Kurven der Phasen AF1 und AF4 ist deutlich geringer.

Aus den Ergebnissen der Molekularfeld-Rechnungen könnte gefolgert werden, daß die Phase AF4 nicht auftritt und ein Übergang von der Phase AF1 direkt in die Phase AF3 stattfindet, da im interessanten Magnetfeldbereich stets die Energie der Phase AF3 niedriger ist als die der Phase AF4. Hierzu sei bemerkt, daß die berechnete Energiedifferenz zwischen beiden Phasen bei kleinen Magnetfeldern sehr gering ist und nur sehr langsam mit ansteigendem Magnetfeld zunimmt. Kleinste Veränderung der Ausgangsdaten für die Erstellung der Parameter für die Molekularfeld-Rechnungen können die Energien dieser beiden Phasen leicht modifizieren und somit nachfolgend die Verhältnisse auch qualitativ ändern.

Trotzdem soll im Folgenden versucht werden, aufbauend auf die Ergebnisse der Molekularfeld-Rechnungen das experimentell beobachtete Hystereseverhalten zu erklären. Dies soll bildhaft anhand eines Potentialgebirges geschehen: Das Potential wird durch die Energie der magneti-

schen Ordnung bestimmt und als Funktion der möglichen Momentorientierungen abgebildet. Die Phasen AF1, AF4, AF3 und FM stellen lokale Minima bzw. Potentialmulden dar, wobei deren Tiefe bzw. Potentialwerte den jeweiligen Energien der magnetischen Ordnungen entsprechen. Diese Energiewerte verändern sich in Abhängigkeit vom Magnetfeld entsprechend den Kurven in Abb. 51.

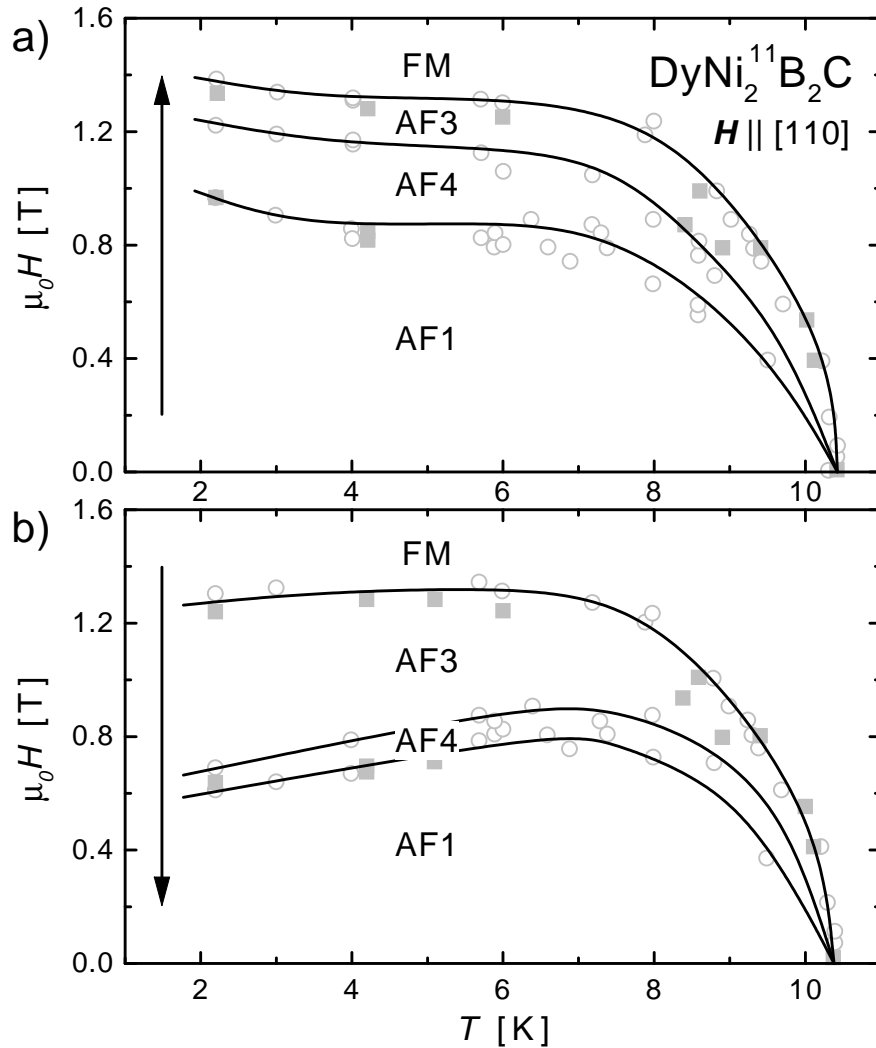


Abb. 52: Phasendiagramm für die magnetischen Strukturen von DyNi₂B₂C im a) ansteigenden und b) abnehmenden Magnetfeld $\mathbf{H} \parallel [110]$ basierend auf einem aus Magnetisierungs- und Längenausdehnungsmessungen bestimmten Phasendiagramm [164]. Die magnetischen Strukturen AF1, AF4, AF3 und FM sind im Text erläutert.

Zwischen diesen Mulden liegen jedoch Potentialwälle, die bei einem Phasenübergang mittels thermischer Anregung überwunden werden müssen. Ob dieser Vorgang stattfinden kann, hängt demzufolge sowohl davon ab, wie groß der Höhenunterschied zwischen den Potentialmulden

der Phasen ist, als auch von dem Verhältnis zwischen thermischer Energie und der Höhe des Potentialwalles zwischen diesen Mulden. Im Nullfeld besitzt die Phase AF1 die niedrigste Energie. Das System befindet sich demzufolge in der Potentialmulde AF1. Durch ein ansteigendes Magnetfeld werden die Mulden AF4 und AF3 stärker abgesenkt als die Mulde von AF1. Bei Magnetfeldern oberhalb 0.4 T liegen die Mulden AF4 und AF3 tiefer als die noch vom System besetzte Mulde AF1. Auf Grund der geringen energetischen Unterschiede zwischen den Phasen AF4 und AF3 befinden sich die beiden zugehörigen Mulden auf nahezu gleicher Potentialhöhe. In welche der beiden Mulden das System wechselt, hängt nun von der Höhe der Potentialwälle zwischen den Mulden ab. Falls der Potentialwall zwischen AF1 und AF3 beträchtlich höher ist als der Potentialwall zwischen AF1 und AF4, wird das System in die Mulde AF4 springen, auch wenn die Mulde AF3 geringfügig tiefer ist. Es erfolgt der Phasenübergang AF1→AF4. Mit dem Magnetfeld ändern sich die Potentialwerte entsprechend den Verläufen in Abb. 51. Somit kann es in Abhängigkeit von der thermischen Anregung auch noch zum Phasenübergang AF4→AF3 kommen, bevor sich bei hohen Magnetfeldern die Phase FM ausbildet.

Das Neutronenbeugungsexperiment bestätigt dieses Bild: Bei einer Temperatur von 2 K wird für ansteigendes Magnetfeld nur die Phase AF4 als magnetische Fernordnung im Zwischenfeldbereich nachgewiesen, die Phase AF3 wird nicht beobachtet. Bei einer Temperatur von 7.5 K hingegen reicht die thermische Energie zur Herausbildung beider Phasen aus. Das System führt die komplette Reihe der Phasenübergänge AF1→AF4→AF3→FM aus. Die dem Phasendiagramm in Abb. 52 zugrunde liegenden Messungen makroskopischer Eigenschaften weisen auch für 2 K die Existenz der Phase AF3 aus. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß sich diese Phase nur als magnetische Nahordnung ausprägt und somit nicht mittels Diffraktion nachweisbar ist.

Für abnehmende Magnetfelder ergibt sich das umgekehrte Verhalten. Aus der induzierten ferromagnetischen Ordnung FM bildet sich stets die Phase AF3 aus. Ob sich vor dem Übergang in die Phase AF1 noch die Phase AF4 als magnetische Fernordnung ausprägt, hängt wiederum von der thermischen Energie und somit von der Temperatur ab.

Für die Phasen AF4 und AF3 existieren nach dem Neutronenbeugungsexperiment fünf bzw. zwei verschiedene Strukturvorschläge für die magnetische Ordnung. Die Molekularfeld-Rechnungen bestätigen die Stabilität dieser magnetischen Strukturen. Die in den Abbn. 51b) und c) dargestellten Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Realisierungsmöglichkeiten für die Phasen AF4 bzw. AF3 sind jedoch drei Größenordnungen kleiner als die zwischen den

Phasen AF1, AF4, AF3 und FM. Es kann demzufolge davon ausgegangen werden, daß die berechneten Energieunterschiede zwischen den einzelnen magnetischen Strukturen für die Phase AF4 bzw. AF3 nicht signifikant sind.

Außerdem wurden in den vorgestellten Molekularfeld-Rechnungen die im Kapitel 6 erläuterten magneto-elastischen Wechselwirkungen in DyNi₂B₂C nicht berücksichtigt. Bei einer Temperatur von 2 K wird auf Grund der antiferromagnetischen Ordnung die tetragonale Elementarzelle entlang der [110]-Richtung gestaucht, verbunden mit einer Streckung senkrecht dazu entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung. Diesen magneto-elastischen Effekten liegen als magnetische Wechselwirkungen die Kristallfeldeffekte zugrunde. Diese sind als Einionen-Effekte nur von der Richtung der magnetischen Momente zum Gitter und nicht von den Richtungen der magnetischen Momente zueinander abhängig. Somit ist auch die Richtung der erzeugten lokalen Verzerrung nur von der Momentrichtung des einzelnen Dy³⁺-Ions abhängig. Die lokalen Verzerrungen werden zu einer großen resultierenden Verzerrung des gesamten Gitters führen, wenn sie jeweils in die gleiche Richtung wirken. Das bedeutet, daß die magneto-elastische Gitterverzerrung dann maximal wird, wenn alle Dy³⁺-Momente kollinear ausgerichtet sind, d. h. wenn sie parallel bzw. antiparallel ausgerichtet sind. Auch der Energiegewinn ist in diesem Fall am größten. Auf die Phasen AF4 und AF3 angewendet bedeutet das, daß diejenigen magnetischen Strukturen bevorzugt werden, bei denen sämtliche Dy³⁺-Momente in Richtung des angelegten Magnetfeldes oder entgegengesetzt orientiert sind. Somit wird sich in der Phase AF4 die magnetische Struktur AF4-0 mit der Ebenensequenz $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ sowie in der Phase AF3 die magnetische Struktur AF3-0 mit der Ebenensequenz $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$ ausbilden.

9 Abschließende Betrachtungen und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der magnetischen und supraleitenden Eigenschaften in $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen systematisch untersucht. Es ist es gelungen, die Kenntnisse über das Wechselspiel zwischen Supraleitung und Magnetismus in den $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen zu vertiefen, wobei der Schwerpunkt auf der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung lag.

Die supraleitenden Eigenschaften von $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ werden durch die elektronische Struktur in Form der elektronischen Zustandsdichte, der Gestalt der FERMI-Flächen, der impulsabhängigen elektronischen Suszeptibilität sowie der Elektron-Phonon-Kopplung bestimmt. Durch verschiedene Einflüsse können die elektronische Struktur und somit die Supraleitung und der Magnetismus modifiziert werden: Durch eine Stöchiometrievvariation innerhalb der untersuchten $\text{HoNi}_{2-y}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Probenserie wird rein supraleitendes, REENTRANT-supraleitendes sowie normalleitendes Verhalten hervorgerufen. In $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben wird durch die unmagnetische Verdünnungen $\text{R}' = \text{Y, Lu und La}$ die magnetische Ordnung stark beeinflusst, so daß in der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe die kommensurable c -Achsen-modulierte τ_1 -Struktur die einzige magnetische Struktur bei tiefen Temperaturen ist und die inkommensurable c -Achsen-modulierte τ_2 -Struktur nur in einem eng begrenzten Temperaturbereich existiert, während für stärker unmagnetisch verdünnte Proben die τ_2 -Struktur bei tiefen Temperaturen dominiert. Die umgekehrte Tendenz ist bei partieller Substitution der magnetischen Ho^{3+} -Ionen durch ebenfalls magnetische Dy^{3+} -Ionen in $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben zu beobachten, indem für Dy-reiche Proben nur noch die τ_1 -Struktur nachgewiesen wird. Dies verdeutlicht die empfindliche Balance zwischen den magnetischen Wechselwirkungen, insbesondere zwischen den Kristallfeldeffekten und der $R\text{KKY}$ -Wechselwirkung.

Der Einfluß des Magnetismus auf die Supraleitung in den untersuchten Substanzen hängt vom Verhältnis der beiden Übergangstemperaturen zueinander ab: Setzt die Supraleitung im paramagnetischen Zustand ein, läßt sich der Einfluß der magnetischen Momente der Seltenen Erden auf die supraleitende Übergangstemperatur mit dem DE-GENNES-Faktor beschreiben. In dem Temperaturbereich, in dem die magnetische Ordnung einsetzt, wird die Supraleitung geschwächt und es kommt zum sogenannten REENTRANT-Verhalten. Das Auftreten dieses Effektes ist zunächst unabhängig von der Art der magnetischen Ordnung. Vom Charakter der magnetischen Ordnung und ihrem Ordnungsgrad wird jedoch bestimmt, wie stark die Supra-

leitung gestört wird. Für Temperaturen deutlich unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur sind die magnetischen Seltenerd-Momente geordnet. Ihr Einfluß auf die Supraleitung wird durch die sich ausbildende Magnetisierungsverteilung und eventuell noch mögliche magnetische Fluktuationen charakterisiert. Dies führt dazu, daß in Dy-reichen $\text{Ho}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Ni}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben die unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur liegende supraleitende Übergangstemperatur nahezu unabhängig vom Ho-Dy-Verhältnis ist, obwohl die Ho^{3+} - und Dy^{3+} -Ionen unterschiedliche DE-GENNES-Faktoren aufweisen.

Ein weiteres Augenmerk bei der Untersuchung der verschieden modifizierten $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ -Proben galt der inkommensurablen \mathbf{a} -Achsen-modulierten τ_3 -Struktur. Das für einen Wellenvektor $0.6 \mathbf{a}^*$ auftretende FERMI-SURFACE-NESTING führt zu einer starken Überhöhung der elektronischen Suszeptibilität. Dies führt vermittelt über die *RKKY*-Wechselwirkung zur Herausbildung der τ_3 -Struktur mit einem Propagationsvektor, der diesem Wellenvektor entspricht. Die Existenz der τ_3 -Struktur korreliert mit den supraleitenden Eigenschaften: Die τ_3 -Struktur tritt nur dann auf, wenn die Supraleitung im Temperaturbereich des RE-ENTRANT-Verhalten geschwächt ist oder sich gar nicht ausbilden kann, wie es für die ^{11}B -armen $\text{HoNi}_{2-y}^{11}\text{B}_{2+y}\text{C}$ -Proben beobachtet wird. Ursache für diesen Einfluß der Supraleitung auf die τ_3 -Struktur ist die Ausbildung der Energielücke im supraleitenden Zustand, die zu einer starken Reduzierung der oben genannten Überhöhung der elektronischen Suszeptibilität führt und somit die Ausprägung der τ_3 -Struktur unterdrückt. Des weiteren wird die Ausbildung der τ_3 -Struktur beim vollen Einsetzen der jeweils dominierenden \mathbf{c} -Achsen-modulierten magnetischen Struktur verhindert. Falls sich die τ_3 -Struktur ausbilden kann, wirkt sie wiederum auf Grund ihrer Momentkomponenten in \mathbf{c} -Richtung stark paarbrechend auf die Supraleitung.

Für $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit $R = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ und Er werden magneto-elastische Effekte beobachtet. Magnetisch induzierte Gitterverzerrungen lassen sich für die kollinearen magnetischen Strukturen nachweisen, bei denen die magnetischen Momente der R^{3+} -Ionen parallel bzw. antiparallel ausgerichtet sind. Dies deutet darauf hin, daß den magneto-elastischen Effekten ein Einionen-Mechanismus zugrunde liegt, der auf den Kristallfeldeffekten beruht. Der Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Gitterverzerrungen und den Ergebnissen einer stark vereinfachten theoretischen Analyse der Auswirkungen der Kristallfelder ergibt in der Gruppe $R = \text{Ho}$ und Dy als auch in der Gruppe $R = \text{Tb}$ und Er eine gute Übereinstimmung, zwischen den beiden Gruppen jedoch nicht. Dies wird mit den unterschiedlichen Momentrichtungen und den daran gekoppelten Verzerrungsrichtungen in den beiden Gruppen begründet, da für die

verschiedenen Richtungen die elastischen Steifigkeiten sowie die Kristallfeldgradienten differieren.

Als Ergebnis der magnetfeldabhängigen Untersuchungen der $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung konnte das magnetische Phasendiagramm in weiten Teilen bestätigt werden. Im mittleren Magnetfeldbereich wird eine zusätzliche magnetische Phase nachgewiesen.

Für $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde die Ausbildung der magnetischen Strukturen in Abhängigkeit vom Magnetfeld entlang der leichten Magnetisierungsrichtung [110] mittels Neutronendiffraktion am Einkristall untersucht. Die aus der Literatur bekannten Phasengrenzen werden durch die eigenen Ergebnisse bestätigt. Die Anwendung eines einfachen Modelles bei der Interpretation der Meßdaten ermöglicht die Aufklärung der beiden magnetischen Strukturen für mittlere Magnetfelder. Die fünf bzw. drei gewonnenen Strukturvorschläge für die beiden magnetischen Phasen entsprechen denen von Molekularfeldrechnungen. Durch die Berücksichtigung der magneto-elastischen Wechselwirkung kann die Modellvielfalt eingeschränkt werden, so daß letztlich jeweils ein Vorschlag für die magnetische Struktur der beiden Phasen verbleibt. Die starken Hystereseeffekte zwischen ansteigendem und abnehmendem Magnetfeld sind auf eine kinetische Hemmung des magnetischen Systems zurückzuführen und sind in Einklang mit den Ergebnissen der Molekularfeldrechnungen.

Für die weitere Forschung ergeben sich aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit mehrere Ansatzpunkte:

Für alle untersuchten Proben existieren die Beugungsreflexe, die den verschiedenen antiferromagnetischen Ordnungen zuzuordnen sind, auch noch für Temperaturen knapp oberhalb der mit anderen Meßmethoden bestimmten magnetischen Ordnungstemperaturen. Dieser Effekt ist ungewöhnlich stark im Vergleich zu Substanzen, in denen ähnliche Phänomene auf Grund von magnetischen Fluktuationen, von niederdimensionalen magnetischen Ordnungen oder von statischen kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen beobachtet werden. Eine Untersuchung der Natur dieser Reflexe durch eine Energieanalyse der gebeugten Neutronen erscheint deshalb hochinteressant, erfordert jedoch große Einkristalle.

Die Ergebnisse von Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen einer $\text{Dy}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probenserie [142] zeigen eine unerwartete Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften von der Konzentration x , indem Supraleitung für alle Proben beobachtet werden kann bis auf Proben mit $0.75 \leq x \leq 0.85$. Die Magnetisierungskurven deuten darauf hin, daß sich die Proben in diesem Konzentrationsbereich im paramagnetischen Zustand befindet. Ein Neutronendiffrak-

tionsexperiment an dieser Probenreihe kann Aufschluß darüber geben, inwieweit sich in den verschiedenen Proben noch magnetische Fernordnungen ausbilden und welchen Charakter diese haben. In Anlehnung an die Ergebnisse der $\text{Ho}_x\text{R}'_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probenreihen ist eine Schwächung der Kristallfeldeffekte gegenüber der *RKKY*-Wechselwirkung zu erwarten. Es stellt sich die Frage, ob dieser Effekt ausreicht, damit sich statt der kommensurablen magnetischen Struktur von $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ eine magnetische Fernordnung oder kurzreichweitige magnetische Korrelationen mit einer inkommensurablen Natur ausprägen, die ihrerseits die Ausbildung des supraleitenden Zustands stören.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen magneto-elastischer Effekte beschäftigten sich vorwiegend mit $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen, in denen im magnetisch geordneten Zustand die magnetischen Momente der R^{3+} -Ionen innerhalb der *ab*-Ebene liegen. In $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ sind unterhalb von 1.53 K die Tm^{3+} -Momente in *c*-Richtung orientiert [96]. Entsprechend der magneto-elastischen Kopplungskonstanten für Thulium [168] sind magnetisch induzierte Gitterverzerrungen zu erwarten, die mittels hochauflösender Neutronendiffraktion nachweisbar sein sollten. Die Durchführung eines solchen Experimentes erscheint auch deshalb interessant, da durch die magnetische Ordnung allein die tetragonale Symmetrie noch nicht gebrochen wird. Des weiteren kann das Verständnis der magneto-elastischen Wechselwirkungen in den $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen durch Untersuchungen der RNiBC -Verbindungen vertieft werden, da die Struktur ebenfalls aus *RC*-Ebenen und Ni_2B_2 -Schichten aufgebaut ist und bei tiefen Temperaturen vielfältige antiferromagnetische und auch rein ferromagnetische Ordnungen der R^{3+} -Momente beobachtet werden [78].

Durch eine Ausdehnung der Neutronenbeugungsexperimente an dem $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristall auf Temperaturen unter 1 K kann versucht werden, die Frage zu klären, ob und gegebenenfalls welche magnetische Ordnung zu dem von Z. Q. Peng und Mitarbeitern [188] beobachteten REENTRANT-Verhalten der Supraleitung für $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalle im Magnetfeld unterhalb von 1 K führt. Durch Temperaturen im Milli-Kelvin-Bereich werden sich die Hystereseeffekte verstärken.

Literaturverzeichnis

- [1] V. L. GINZBURG, J. Exp. Theor. Phys. **4** (1957) 153.
- [2] B. T. MATTHIAS, H. SUHL, E. CORENZWIT, Phys. Rev. Lett. **1** (1958) 92.
- [3] B. T. MATTHIAS, H. SUHL, E. CORENZWIT, Phys. Rev. Lett. **1** (1958) 449.
- [4] A. A. ABRIKOSOV, L. P. GOR'KOV, J. Exp. Theor. Phys. **12** (1961) 1243.
- [5] W. BALTENSPERGER, S. STRÄSSLER, Phys. kondens. Materie **1** (1963) 20.
- [6] Ø. FISCHER, A. TREYVAUD, R. CHEVREL, M. SERGENT, Solid State Commun. **17** (1975) 721.
- [7] P. C. CANFIELD, P. L. GAMMEL, D. J. BISHOP, Physics Today **51** (Oct. 1998) 40.
- [8] O. HALPERN, M. H. JOHNSON, Phys. Rev. **55** (1939) 898.
- [9] C. G. SHULL, W. A. STRAUER, E. O. WOLLAN, Phys. Rev. **83** (1951) 333.
- [10] G. E. BACON: *Neutron Diffraction*. In: C. E. H. BAWN, H. FRÖHLICH, P. B. HIRSCH, N. F. MOTT (Ed.), *Monographs on the Physics and Chemistry of Materials*. Clarendon Press, Oxford (1975).
- [11] W. MARSHALL, S. W. LOVESEY: *Theory of Thermal Neutron Scattering*. In: W. MARSHALL, D. H. WILKINSON (Ed.), *The International Series of Monographs on Physics*. Clarendon Press, Oxford (1971).
- [12] S. W. LOVESEY: *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Volume 1: Nuclear Scattering*. In: R. J. ELLIOTT, J. A. KRUMHANS, W. MARSHALL, D. H. WILKINSON (Ed.), *The International Series of Monographs on Physics*. Clarendon Press, Oxford (1984).
- [13] J. BYRNE: *Neutrons, Nuclei and Matter. An Exploration of the Physics of Slow Neutrons*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1994).
- [14] W. KOCKELMANN, E. JANSEN, W. SCHÄFER, G. WILL: *IC-POWLS: A Program for Calculation and Refinement of Commensurate and Incommensurate Structures using Powder Diffraction Data*. In: *Berichte des Forschungszentrums Jülich* **3024** (1995).
- [15] D. L. PRICE, K. SKÖLD: *Introduction to Neutron Scattering*. In: K. SKÖLD, D. L. PRICE (Ed.), *Methods of Experimental Physics* **23A**, *Neutron Scattering*. Academic Press, Orlando (1986).
- [16] J. ROSSAT-MIGNOD: *Magnetic Structures*. In: K. SKÖLD, D. L. PRICE (Ed.), *Methods of Experimental Physics* **23C**, *Neutron Scattering*. Academic Press, Orlando (1987).

- [17] G. SHIRANE, Acta Cryst. **12** (1959) 282.
- [18] C. G. WINDSOR: *Experimental Techniques*. In: K. SKÖLD, D. L. PRICE (Ed.), *Methods of Experimental Physics* **23A**. Neutron Scattering. Academic Press, Orlando (1986).
- [19] Instrumentbeschreibungen des Institutes LAUE LANGEVIN Grenoble, <http://www.ill.fr>.
- [20] Instrumentbeschreibungen des HAHN-MEITNER-Institutes Berlin, <http://www.hmi.de>.
- [21] C. MAZUMDAR, R. NAGARAJAN, C. GODART, L. C. GUPTA, M. LATROCHE, S. K. DHAR, C. LEVY-CLEMENT, B. D. PADALIA, R. VIJAYARAGHAVAN, Solid. State Commun. **87** (1993) 413.
- [22] R. NAGARAJAN, C. MAZUMDAR, Z. HOSSAIN, S. K. DHAR, K. V. GOPALAKRISHNAN, L. C. GUPTA, C. GODART, B. D. PADALIA, R. VIJAYARAGHAVAN, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 274.
- [23] R. J. CAVA, H. TAKAGI, H. W. ZANDBERGEN, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, T. SIEGRIST, B. BATLOGG, R. B. VAN DOVER, R. J. FELDER, K. MIZUHASHI, J. O. LEE, H. EISAKI, S. UCHIDA, Nature **367** (1994) 252.
- [24] R. J. CAVA, H. TAKAGI, B. BATLOGG, H. W. ZANDBERGEN, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, R. B. VAN DOVER, R. J. FELDER, T. SIEGRIST, K. MIZUHASHI, J. O. LEE, H. EISAKI, S. A. CARTER, S. UCHIDA, Nature **367** (1994) 146.
- [25] Ø. FISCHER, M. B. MAPLE (Ed.): *Superconductivity in Ternary Compounds I*. Topics in Current Physics **32**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1982).
- [26] M. B. MAPLE, Ø. FISCHER (Ed.): *Superconductivity in Ternary Compounds II*. Topics in Current Physics **34**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1982).
- [27] K. P. SINHA, S. L. KAKANI: *Magnetic Superconductors*. Nova Science Publishers, New York (1989).
- [28] G. W. WEBB, L. J. VIELAND, R. E. MILLER, A. WICKLUND, Solid State Commun. **9** (1971) 1769.
- [29] J. R. GAVALER, M. A. JANOCKO, C. K. JONES, J. Appl. Phys. **45** (1974) 3009.
- [30] L. R. TESTARDI, J. H. WERNICK, W. A. ROYER, Solid State Commun. **15** (1974) 1.
- [31] R. J. CAVA, B. BATLOGG, T. SIEGRIST, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, S. CARTER, R. J. FELDER, H. TAKAGI, R. B. VAN DOVER, Phys. Rev. **B 49** (1994) 12384.
- [32] Y. Y. HSU, H. C. CHIANG, H. C. KU, J. Appl. Phys. **83** (1998) 6789.
- [33] A. D. CHINCHURE, R. NAGARAJAN, L. C. GUPTA, Solid State Commun. **110** (1999) 691.
- [34] C. GODART, E. ALLENO, E. TOMINEZ, L. C. GUPTA, R. NAGARAJAN, Z. HOSSAIN, J. W. LYNN, P. BONVILLE, J. A. HODGES, J. P. SANCHEZ, I. FELNER, J. Solid State

- Chem. **133** (1997) 169.
- [35] R. MOVSHOVICH, M. F. HUNDLEY, J. D. THOMPSON, P. C. CANFIELD, B. K. CHO, A. V. CHUBUKOV, *Physica C* **227** (1994) 381.
- [36] H. EISAKI, H. TAKAGI, R. J. CAVA, B. BATLOGG, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, K. MIZUHASHI, J. O. LEE, S. UCHIDA, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 647.
- [37] B. K. CHO, P. C. CANFIELD, D. C. JOHNSTON, *Phys. Rev. B* **52** (1995) R3844.
- [38] M. ISHIKAWA, Ø. FISCHER, *Solid State Commun.* **23** (1977) 37.
- [39] R. N. SHELTON, R. W. MCCALLUM, H. ADRIAN, *Phys. Lett. A* **56A** (1976) 213.
- [40] W. A. FERTIG, D. C. JOHNSTON, L. E. DE LONG, R. W. MCCALLUM, M. B. MAPLE, B. T. MATTHIAS, *Phys. Rev. Lett.* **38** (1977) 987.
- [41] T. SIEGRIST, H. W. ZANDBERGEN, R. J. CAVA, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, *Nature* **367** (1994) 254.
- [42] C. C. LAI, M. S. LIN, Y. B. YOU, H. C. KU, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 420.
- [43] Q. W. YAN, B. G. SHEN, Y. N. WEI, T. Y. ZHAO, Y. S. YAO, B. YIN, C. DONG, F. W. WANG, Z. H. CHENG, P. L. ZHANG, H. Y. GONG, Y. F. LI, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 8395.
- [44] H. KITÔ, S. IKEDA, S. TAKEKAWA, H. ABE, H. KITAZAWA, *Physica C* **291** (1997) 332.
- [45] H. KIM, C.-D. HWANG, J. IHM, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 4592.
- [46] L. GAO, X. D. QIU, Y. CAO, R. L. MENG, Y. Y. SUN, Y. Y. XUE, C. W. CHU, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 9445.
- [47] X. D. QUI, L. GAO, R. L. MENG, Y. Y. SUN, Y. Y. XUE, C. W. CHU, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 12318.
- [48] A. K. GANGOPADHYAY, J. S. SCHILLING, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 10107.
- [49] R. J. CAVA, H. W. ZANDBERGEN, B. BATLOGG, H. EISAKI, H. TAKAGI, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, E. M. GYORGY, S. UCHIDA, *Nature* **372** (1994) 245.
- [50] D. G. NAUGLE, K. D. D. RATHNAYAKA, A. K. BHATNAGAR. In: A. V. NARLIKAR (Ed.), *Studies of High Temperature Superconductors* **28**. Nova Science Publishers, New York (1999) 189.
- [51] M. BUCHGEISTER, A. HANDSTEIN, J. KLOSOWSKI, N. MATTERN, P. VERGES, U. WIESNER, *Mat. Lett.* **22** (1995) 203.
- [52] M. XU, P. C. CANFIELD, J. E. OSTENSON, D. K. FINNEMORE, B. K. CHO, Z. R. WANG, D. C. JOHNSTON, *Physica C* **227** (1994) 321.

- [53] H. TAKEYA, K. KADOWAKI, K. HIRATA, T. HIRANO, K. TOGANO, J. Magn. Magn. Mat. **157/158** (1996) 611.
- [54] G. HILSCHER, H. MICHOR. In: A. V. NARLIKAR (Ed.), *Studies of High Temperature Superconductors* **28**. Nova Science Publishers, New York (1999) 241.
- [55] L. C. GUPTA, Phil. Magazine **B 77** (1998) 717.
- [56] T. SIEGRIST, R. J. CAVA, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, J. Alloys Compounds **216** (1994) 135.
- [57] H. W. ZANDBERGEN, R. J. CAVA, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, Physica **C 224** (1994) 6.
- [58] L. F. MATTHEISS, Phys. Rev. **B 49** (1994) 13279.
- [59] W. E. PICKETT, D. J. SINGH, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 3702.
- [60] W. E. PICKETT, D. J. SINGH, J. Supercond. **8** (1995) 425.
- [61] D. J. SINGH, Solid State Commun. **98** (1996) 899.
- [62] H. ROSNER, S.-L. DRECHSLER, S. V. SHULGA, K. KOEPERNIK, I. OPAHLE, H. ESCHRIG, In: B. KRAMER (Ed.), *Advances in Solid State Physics* **40**. Vieweg Verlag, Braunschweig (2000) 713.
- [63] S.-L. DRECHSLER, S. V. SHULGA, K.-H. MÜLLER, G. FUCHS, J. FREUDENBERGER, G. BEHR, H. ESCHRIG, L. SCHULTZ, M. S. GOLDEN, H. VON LIPS, J. FINK, V. N. NAROZHNYI, H. ROSNER, P. ZAHN, A. GLADUN, D. LIPP, A. KREYSSIG, M. LOEWENHAUPT, K. KOEPERNIK, K. WINZER, K. KRUG, Physica **C 317-318** (1999) 117.
- [64] S. V. SHULGA, S.-L. DRECHSLER, G. FUCHS, K.-H. MÜLLER, K. WINZER, M. HEINECKE, K. KRUG, Phys. Rev. Lett. **8** (1998) 1730.
- [65] G. GOLL, M. HEINECKE, A. G. M. JANSEN, W. JOSS, L. NGUYEN, E. STEEP, K. WINZER, P. WYDER, Phys. Rev. **B 53** (1996) R8871.
- [66] G. GOLL, L. NGUYEN, E. STEEP, A. G. M. JANSEN, P. WYDER, K. WINZER, Physica **B 230-232** (1997) 868.
- [67] M. TOKUNAGA, N. MIURA, H. TAKAGI, R. J. CAVA, J. Phys. Soc. Japan **64** (1995) 1458.
- [68] C. HAWORTH, H. AOKI, T. TERASHIMA, H. TAKEYA, K. KADOWAKI, Physica **B 237-238** (1997) 296.
- [69] M. DIVIŠ, K. SCHWARZ, P. BLAHA, G. HILSCHER, H. MICHOR, S. KHMELEVSKYI, Phys. Rev. **B 62** (2000) 6774.
- [70] H. SCHMIDT, M. MÜLLER, H. F. BRAUN, Physica **C 235-240** (1994) 779.

-
- [71] P. RAVINDRAN, B. JOHANSSON, O. ERIKSSON, Phys. Rev. **B 58** (1998) 3381.
- [72] G. WANG, K. MAKI, Phys. Rev. **B 58** (1998) 6493.
- [73] G. M. SCHMIEDHOFF, C. DE BOER, M. V. TOMPKINS, W. P. BEYERMANN, A. H. LACERDA, J. L. SMITH, P. C. CANFIELD, J. Supercond. **13** (2000) 847.
- [74] J. F. ANNETT, Physica **C 317-318** (1999) 1.
- [75] J. Y. RHEE, X. WANG, B. N. HARMON, Phys. Rev. **B 51** (1995) 15585.
- [76] S. B. DUGDALE, M. A. ALAM, I. WILKINSON, R. J. HUGHES, I. R. FISHER, P. C. CANFIELD, T. JARLBORG, G. SANTI, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 4824.
- [77] K. MACHIDA, T. MATSUBARA, J. Phys. Soc. Japan **48** (1980) 799.
- [78] S. SKANTHAKUMAR, J. W. LYNN, Physica **B 259-261** (1999) 576.
- [79] A. I. GOLDMAN, C. STASSIS, P. C. CANFIELD, J. ZARESTKY, P. DERVENAGAS, B. K. CHO, D. C. JOHNSTON, B. STERNLIEB, Phys. Rev. **B 50** (1994) 9668.
- [80] P. W. ANDERSON, H. SUHL, Phys. Rev. **116** (1959) 898.
- [81] K. MACHIDA, T. MATSUBARA, Solid State Commun. **31** (1979) 791.
- [82] P. DERVENAGAS, M. BULLOCK, J. ZARESTKY, P. CANFIELD, B. K. CHO, B. HARMON, A. I. GOLDMAN, C. STASSIS, Phys. Rev. **B 52** (1995) R9839.
- [83] C. STASSIS, M. BULLOCK, J. ZARESTKY, P. CANFIELD, A. I. GOLDMAN, G. SHIRANE, S. M. SHAPIRO, Phys. Rev. **B 55** (1997) R8678.
- [84] H. KAWANO, H. YOSHIZAWA, H. TAKEYA, K. KADOWAKI, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 4628.
- [85] H.-Y. KEE, C. M. VARMA, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 4250.
- [86] H. KAWANO, H. YOSHIZAWA, H. TAKEYA, K. KADOWAKI, Physica **B 241-243** (1998) 874.
- [87] M. BULLOCK, J. ZARESTKY, C. STASSIS, A. GOLDMAN, P. C. CANFIELD, Z. HONDA, G. SHIRANE, S. M. SHAPIRO, Phys. Rev. **B 57** (1998) 7916.
- [88] C. STASSIS, J. ZARESTKY, A. I. GOLDMAN, P. C. CANFIELD, G. SHIRANE, S. SHAPIRO, Physica **C 317-318** (1999) 127.
- [89] I. K. YANSON, V. V. FISUN, A. G. M. JANSEN, P. WYDER, P. C. CANFIELD, B. K. CHO, C. V. TOMY, D. MCK. PAUL, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 935.
- [90] D. D. LAWRIE, J. P. FRANCK, Physica **C 245** (1995) 159.

- [91] F. GOMPF, W. REICHARDT, H. SCHÖBER, B. RENKER, M. BUCHGEISTER, Phys. Rev. **B 55** (1997) 9058.
- [92] U. YARON, P. L. GAMMEL, A. P. RAMIREZ, D. A. HUSE, D. J. BISHOP, A. I. GOLDMAN, C. STASSIS, P. C. CANFIELD, K. MORTENSEN, M. R. ESKILDSEN, Nature **382** (1996) 236.
- [93] A. J. FREEMAN, T. JARLBORG. In: M. B. MAPLE, Ø. FISCHER (Ed.), *Superconductivity in Ternary Compounds II*. Topics in Current Physics **34**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1982) 167.
- [94] T. V. RAMAKRISHNAN, C. M. VARMA, Phys. Rev. **B 24** (1981) 137.
- [95] B. COQBLIN: *The Electronic Structure of Rare Earth Metals and Alloys*. Academic Press, London (1977).
- [96] J. W. LYNN, S. SKANTHAKUMAR, Q. HUANG, S. K. SINHA, Z. HOSSAIN, L. C. GUPTA, R. NAGARAJAN, C. GODART, Phys. Rev. **B 55** (1997) 6584.
- [97] S. K. SINHA, J. W. LYNN, T. E. GRIGEREIT, Z. HOSSAIN, L. C. GUPTA, R. NAGARAJAN, C. GODART, Phys. Rev. **B 51** (1995) 681.
- [98] I. FELNER, J. Magn. Magn. Mat. **157/158** (1996) 622.
- [99] B. K. CHO, B. N. HARMON, D. C. JOHNSTON, P. C. CANFIELD, Phys. Rev. **B 53** (1996) 2217.
- [100] B. K. CHO, Physica **C 298** (1998) 305.
- [101] D. G. NAUGLE, K. D. D. RATHNAYAKA, A. K. BHATNAGAR, A. C. DU MAR, A. PARASIRIS, J. M. BELL, P. C. CANFIELD, B. K. CHO, Czech. J. Phys. **46** (Suppl. S6, 1996) 3263.
- [102] P. C. CANFIELD, S. L. BUD'KO, B. K. CHO, A. LACERDA, D. FARRELL, E. JOHNSTON-HALPERIN, V. A. KALATSKY, V. L. POKROVSKY, Phys. Rev. **B 55** (1997) 970.
- [103] Q. HUANG, A. SANTORO, T. E. GRIGEREIT, J. W. LYNN, R. J. CAVA, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, Phys. Rev. **B 51** (1995) 3701.
- [104] C. V. TOMY, L. J. CHANG, D. MCK. PAUL, N. H. ANDERSEN, M. YETHIRAJ, Physica **B 213&214** (1995) 139.
- [105] T. E. GRIGEREIT, J. W. LYNN, Q. HUANG, A. SANTORO, R. J. CAVA, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, Phys. Rev. Letters **73** (1994) 2756.
- [106] Z. ZENG, D. E. ELLIS, D. GUENZBURGER, E. BAGGIO-SAITOVITCH, Phys. Rev. **B 54** (1996) 13020.
- [107] J. P. HILL, B. J. STERNLIEB, D. GIBBS, C. DETLEFS, A. I. GOLDMAN, C. STASSIS, P. C. CANFIELD, B. K. CHO, Phys. Rev. **B 53** (1996) 3487.

-
- [108] D. R. SÁNCHEZ, H. MICKLITZ, M. B. FONTES, S. L. BUD'KO, E. BAGGIO-SAITOVITCH, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 507.
- [109] P. C. CANFIELD, B. K. CHO, D. C. JOHNSTON, D. K. FINNEMORE, M. F. HUNDLEY, Physica C **230** (1994) 397.
- [110] J. W. LYNN, Q. HUANG, A. SANTORO, R. J. CAVA, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, Phys. Rev. B **53** (1996) 802.
- [111] J. W. LYNN, Q. HUANG, S. K. SINHA, Z. HOSSAIN, L. C. GUPTA, R. NAGARAJAN, C. GODART, Physica B **223&224** (1996) 66.
- [112] T. VOGT, A. GOLDMAN, B. STERNLIEB, C. STASSIS, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2628.
- [113] T. E. GRIGEREIT, J. W. LYNN, Q. HUANG, A. SANTORO, R. J. CAVA, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK JR, Phys. Rev. Lett **75** (1995) 2629.
- [114] H. SCHMIDT, M. WEBER, H. F. BRAUN, Physica C **246** (1995) 177.
- [115] H. SCHMIDT, H. F. BRAUN. In: A. V. NARLIKAR (Ed.), *Studies of High Temperature Superconductors* **26**. Nova Science Publishers, New York (1998) 47.
- [116] G. BEHR, W. LÖSER, G. GRAW, K. NENKOV, U. KRÄMER, A. BELGER, B. WEHNER, J. Mater. Res. **14** (1999) 16.
- [117] H. SCHMIDT, A. DERTINGER, B. ERNSTBERGER, H. F. BRAUN, J. Alloys Compounds **262-263** (1997) 459.
- [118] T. A. WAGNER, A. DERTINGER, W. ETTIG, A. KRAUSE, H. SCHMIDT, H. F. BRAUN, Physica C **323** (1999) 71.
- [119] C. D. DEWHURST, R. A. DOYLE, E. ZELDOV, D. MCK. PAUL, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 827.
- [120] C. STASSIS, A. I. GOLDMAN, J. Alloys Compounds **250** (1997) 603.
- [121] A. I. MOROZOV, J. Exp. Theor. Phys. Lett. **63** (1996) 734.
- [122] A. I. MOROSOV, J. Exp. Theor. Phys. **83** (1996) 1048.
- [123] L. F. RYBALTCHENKO, I. K. YANSON, A. G. M. JANSEN, P. MANDAL, P. WYDER, C. V. TOMY, D. MCK. PAUL, Europhys. Lett. **33** (1996) 483.
- [124] K. KRUG, M. HEINECKE, K. WINZER, Physica C **267** (1996) 321.
- [125] Ø. FISCHER. In: K. H. BUSCHOW, E. P. WOHLFARTH (Ed.), *Ferromagnetic Materials* **5**. North-Holland, Amsterdam (1990) 465.
- [126] P. DERVENAGAS, J. ZARESTKY, C. STASSIS, A. I. GOLDMAN, P. C. CANFIELD, B. K. CHO, Physica B **212** (1995) 1.

- [127] B. K. CHO, P. C. CANFIELD, L. L. MILLER, D. C. JOHNSTON, W. P. BEYERMANN, A. YATSKAR, Phys. Rev. **B 52** (1995) 3684.
- [128] J. ZARESTKY, C. STASSIS, A. I. GOLDMAN, P. C. CANFIELD, P. DERVENAGAS, B. K. CHO, D. C. JOHNSTON, Phys. Rev. **B 51** (1995) 678.
- [129] H. BITTERLICH, W. LÖSER, G. BEHR, K. NENKOV, G. FUCHS, A. BELGER, L. SCHULTZ, Physica **C 308** (1998) 243.
- [130] B. K. CHO, P. C. CANFIELD, D. C. JOHNSTON, Phys. Rev. **B 53** (1996) 8499.
- [131] P. DERVENAGAS, J. ZARESTKY, C. STASSIS, A. I. GOLDMAN, P. C. CANFIELD, B. K. CHO, Phys. Rev. **B 53** (1996) 8506.
- [132] H. SCHMIDT: *Wechselwirkung von Supraleitung und Magnetismus in quaternären Borocarbide-Verbindungen*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth (1997).
- [133] A. AMICI, P. THALMEIER, P. FULDE, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 1800.
- [134] A. AMICI, P. THALMEIER, P. FULDE, Physica **C 317-318** (1999) 471.
- [135] H. TAKEYA, M. KUZNIETZ, Physica **B 259-261** (1999) 596.
- [136] H. TAKEYA, M. KUZNIETZ, J. Magn. Magn. Mat. **195** (1999) 366.
- [137] M. KUZNIETZ, H. TAKEYA, J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 6561.
- [138] H. SZILLAT, H. KUHN, TH. SCHUSTER, P. MAJEWSKI, M. SEEGER, F. ALDINGER, H. KRONMÜLLER, Physica **C 280** (1997) 43.
- [139] H. SZILLAT, P. MAJEWSKI, F. ALDINGER, Fresenius J. Anal. Chem. **361** (1998) 682.
- [140] A. D. HILLIER, R. I. SMITH, W. I. F. DAVID, R. CYWINSKI, Konferenzposter auf der 2nd European Conference on Neutron Scattering, Budapest (1999).
- [141] J. FREUDENBERGER, A. KREYSSIG, C. RITTER, K. NENKOV, S.-L. DRECHSLER, K.-H. MÜLLER, M. LOEWENHAUPT, L. SCHULTZ, Physica **C 315** (1999) 91.
- [142] B. K. CHO, P. C. CANFIELD, D. C. JOHNSTON, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 163.
- [143] K. EVERSMAHN, A. HANDSTEIN, G. FUCHS, L. CAO, K.-H. MÜLLER, Physica **C 266** (1996) 27.
- [144] J. FREUDENBERGER, S.-L. DRECHSLER, G. FUCHS, A. KREYSSIG, K. NENKOV, S. V. SHULGA, K.-H. MÜLLER, L. SCHULTZ, Physica **C 306** (1998) 1.
- [145] J. FREUDENBERGER, A. KREYSSIG, H. ROSNER, K. KOEPERNIK, S.-L. DRECHSLER, G. FUCHS, K. NENKOV, K.-H. MÜLLER, M. LOEWENHAUPT, H. ESCHRIG, L. SCHULTZ, Veröffentlichung in Vorbereitung.

-
- [146] J. P. ATTFIELD, A. L. KHARLANOV, J. A. MCALLISTER, *Nature* **394** (1998) 157.
- [147] R. J. CAVA, *Nature* **394** (1998) 126.
- [148] H. MICHOR, M. EL-HAGARY, R. HAUSER, E. BAUER, G. HILSCHER, *Physica B* **259-261** (1999) 604.
- [149] A. BELGER, U. JAENICKE-RÖSSLER, D. LIPP, B. WEHNER, P. PAUFLER, G. BEHR, *Physica C* **306** (1998) 277.
- [150] I. E. KZIALOSHINSKII, *Sov. Phys. JETP* **6** (1958) 1120.
- [151] G. ZWICKNAGL, P. FULDE, *Z. Phys. B* **43** (1981) 23.
- [152] P. FULDE, G. ZWICKNAGL, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 8064.
- [153] K. MACHIDA, K. NOKURA, T. MATSUBARA, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 2307.
- [154] A. AMICI, P. THALMEIER, *J. Low Temp. Phys.* **117** (1999) 1641.
- [155] A. I. MOROZOV, *Sov. Phys. Solid State* **22** (1980) 1974.
- [156] D. R. SANCHEZ, M. B. FONTES, B. L. BUD'KO, E. BAGGIO-SAITOVITCH, H. MICKLITZ. In: *Proceedings of the 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials and Applications*. World Scientific, Singapore (1996) 391.
- [157] D. G. NAUGLE, K. D. D. RATHNAYAKA, A. PARASIRIS, P. C. CANFIELD, *Physica C* **341-348** (2000) 1959.
- [158] K. MORI, K. KITA, S. CAO, K. NISHIMURA, D. HUO, Konferenzposter auf der XXII. International Conference on Low Temperature Physics, Helsinki (1999).
- [159] M. EL-HAGARY, H. MICHOR, G. HILSCHER, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 11695.
- [160] H. DOH, M. SIGRIST, B. K. CHO, S.-I. LEE, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 5350.
- [161] S. L. BUD'KO, P. C. CANFIELD, *Phys. Rev. B* **61** (2000) R14932.
- [162] S. CAO, K. NISHIMURA, K. MORI, *Physica C* **341-348** (2000) 759.
- [163] C. DETLEFS, A. H. Z. ISLAM, T. GU, A. I. GOLDMAN, C. STASSIS, P. CANFIELD, J. P. HILL, T. VOGT, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 7843.
- [164] C. SIERKS, M. DOERR, A. KREYSSIG, M. LOEWENHAUPT, Z. Q. PENG, K. WINZER, *J. Magn. Magn. Mat.* **192** (1999) 473.
- [165] P. MORIN, D. SCHMITT. In: K. H. BUSCHOW, E. P. WOHLFARTH (Ed.), *Ferromagnetic Materials* **5**. North-Holland, Amsterdam (1990) 1.

- [166] M. T. HUTCHINGS, In: F. SEITZ, D. TURNBULL, H. EHRENREICH (Ed.), *Solid State Physics, Advances in Research and Applications* **16**. Academic Press, New York, London (1964) 227.
- [167] U. GASSER, P. ALLENSPACH, A. FURRER, unveröffentlicht (1998).
- [168] N. TSUYA, A. E. CLARK, R. M. BOZORTH, *Proceedings of the International Conference on Magnetism*, Nottingham 1964. In: *Proceedings of the Physical Society, London* (1964) 250.
- [169] C. SONG, Z. ISLAM, L. LOTTERMOSER, A. I. GOLDMAN, P. C. CANFIELD, C. DETLEFS, *Phys. Rev.* **B 60** (1999) 6223.
- [170] B. R. COOPER. In: F. SEITZ, D. TURNBULL, H. EHRENREICH (Ed.), *Solid State Physics, Advances in Research and Applications* **21**. Academic Press, New York, London (1968) 393.
- [171] B. R. COOPER. In: R. J. ELLIOTT (Ed.), *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*. Plenum Press, London, New York (1972) 17.
- [172] B. R. COOPER, *Critical Reviews in Solid State Sciences* **3** (1972) 83.
- [173] C. DETLEFS, D. L. ABERNATHY, G. GRÜBEL, P. C. CANFIELD, *Europhys. Lett.* **47** (1999) 352.
- [174] H. KAWANO, H. TAKEYA, H. YOSHIKAWA, K. KADOWAKI, *J. Phys. Chem. Solids* **60** (1999) 1053.
- [175] J. J. RHYNE. In: R. J. ELLIOTT (Ed.), *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*. Plenum Press, London, New York (1972) 129.
- [176] C. DETLEFS, A. I. GOLDMAN, C. STASSIS, P. C. CANFIELD, B. K. CHO, J. P. HILL, D. GIBBS, *Phys. Rev.* **B 53** (1996) 6355.
- [177] P. C. CANFIELD, B. K. CHO, D. C. JOHNSTON, M. F. HUNDLEY, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **376** (1995) 565.
- [178] K. D. D. RATHNAYAKA, D. G. NAUGLE, B. K. CHO, P. C. CANFIELD, *Phys. Rev.* **B 53** (1996) 5688.
- [179] V. A. KALATSKY, V. L. POKROVSKY, *Phys. Rev.* **B 57** (1998) 5485.
- [180] A. AMICI, P. THALMEIER, *Phys. Rev.* **B 57** (1998) 10684.
- [181] A. J. CAMPBELL, D. MCK. PAUL, G. J. MCINTYRE, *Phys. Rev.* **B 61** (2000) 5872.
- [182] C. DETLEFS, F. BOURDAROT, P. DERVENAGAS, S. L. BUD'KO, P. C. CANFIELD, *Phys. Rev.* **B 61** (2000) R14916.
- [183] P. C. CANFIELD, S. L. BUD'KO, *J. Alloys Compounds* **262-263** (1997) 169.

- [184] D. G. NAUGLE, K. D. D. RATHNAYAKA, P. C. CANFIELD, *Int. J. Modern Phys.* **B 12** (1998) 3174.
- [185] K. WINZER, Z. PENG, K. KRUG, *Advances in Solid State Physics* **38** (1999) 497.
- [186] M. S. Lehmann, F. K. Larsen, *Acta Cryst.* **A 30** (1974) 580.
- [187] J. JENSEN, A. R. MACKINTOSH, *Rare Earth Magnetism*. Oxford Science Publications, New York (1991).
- [188] Z. Q. PENG, K. KRUG, K. WINZER, *Phys. Rev.* **B 57** (1998) R8123.

Anhang: Magnetische Phase AF4 von DyNi₂B₂C

Für die magnetische Phase AF4 von DyNi₂B₂C werden im Abschnitt 8.3 folgende Forderungen aufgestellt: Die Dy³⁺-Ionen tragen das volle magnetische Moment. Innerhalb einer **ab**-Ebene sind die Dy³⁺-Momente ferromagnetisch entlang der [110]-, [1 $\bar{1}$ 0]-, [$\bar{1}\bar{1}$ 0]- oder [$\bar{1}$ 10]-Richtung ausgerichtet. Diese **ab**-Ebenen werden im Folgenden mit den Symbolen \uparrow , \rightarrow , \downarrow bzw. \leftarrow veranschaulicht. Die magnetische Struktur ergibt sich als periodische Wiederholung einer Abfolge von acht solcher **ab**-Ebenen in **c**-Richtung. In dieser Grundsequenz sind zwei Ebenen \uparrow mit einer Momentorientierung parallel zum Magnetfeld enthalten. Die Magnetisierung der restlichen sechs **ab**-Ebenen hebt sich paarweise auf, d. h. sie bilden sich als Ebenenpaare mit jeweils entgegengesetzter Momentorientierung aus.

Nach diesen Vorgaben lassen sich die in Tab. 5 aufgeführten 119 Modelle für die magnetische Struktur der Phase AF4 ableiten, wenn magnetische Ordnungen als identisch betrachtet werden, die sich durch verschiedene Startpunkte bei der Beschreibung der Ebenensequenz, durch eine Umkehrung des Richtungssinnes der **c**-Achse oder durch ein Vertauschen der [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung mit der [$\bar{1}$ 10]-Richtung ineinander überführen lassen.

Magnet.	Moment-	Reflexintensität			Magnet.	Moment-	Reflexintensität		
Struktur	anordnung	$\zeta=2^{1/4}$	$2^2/4$	$2^3/4$	Struktur	anordnung	$\zeta=2^{1/4}$	$2^2/4$	$2^3/4$
AF4-0a	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	3.8	19.3	100.0	AF4-1f	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	22.0	58.0	17.2
AF4-0b	$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	22.0	19.3	17.2	AF4-1g	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$	44.0	58.0	34.3
AF4-0c	$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	22.0	96.7	17.2	AF4-1h	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	97.0	19.3	27.2
AF4-0d	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	65.9	19.3	51.5	AF4-1i	$\rightarrow\leftarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	65.9	19.3	51.5
AF4-0e	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$	128.1	19.3	2.9	AF4-1j	$\rightarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	22.0	19.3	17.2
AF4-1a	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	12.9	19.3	58.6	AF4-1k	$\rightarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	34.9	19.3	75.7
AF4-1b	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$	3.8	19.3	100.0	AF4-1l	$\rightarrow\uparrow\leftarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$	12.9	58.0	58.6
AF4-1c	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	12.9	58.0	58.6	AF4-1m	$\rightarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$	44.0	58.0	34.3
AF4-1d	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$	22.0	96.7	17.2	AF4-1n	$\rightarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	75.0	58.0	10.1
AF4-1e	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	44.0	19.3	34.3	AF4-1o	$\rightarrow\uparrow\leftarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	22.0	96.7	17.2

Tab. 5: Strukturmodelle für die magnetische Ordnung der Phase AF4 von DyNi₂B₂C. Die angegebenen Intensitäten der Reflexe (0 0 ζ) sind auf den Wert 100.0 für den Reflex (0 0 $2^{3/4}$) der magnetischen Struktur AF4-0a bei unveränderter Probenmasse normiert und für das im Abschnitt 8.2 beschriebene Diffraktionsexperiment mit unpolarisierten Neutronen berechnet.

Magnet.	Moment-	Reflexintensität			Magnet.	Moment-	Reflexintensität		
Struktur	anordnung	$\zeta=2^{1/4}$	$2^{2/4}$	$2^{3/4}$	Struktur	anordnung	$\zeta=2^{1/4}$	$2^{2/4}$	$2^{3/4}$
AF4-1p	$\rightarrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	22.0	96.7	17.2	AF4-2m	$\rightarrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\leftarrow\downarrow\uparrow\uparrow$	44.0	58.0	34.3
AF4-1q	$\rightarrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	44.0	58.0	34.3	AF4-2n	$\rightarrow\rightarrow\leftarrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	97.0	19.3	27.2
AF4-1r	$\rightarrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	97.0	19.3	27.2	AF4-2o	$\leftarrow\rightarrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	22.0	58.0	17.2
AF4-1s	$\rightarrow\uparrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$	22.0	58.0	17.2	AF4-2p	$\leftarrow\rightarrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	44.0	58.0	34.3
AF4-1t	$\rightarrow\uparrow\downarrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	34.9	19.3	75.7	AF4-2q	$\leftarrow\rightarrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\downarrow\uparrow\uparrow$	22.0	96.7	17.2
AF4-1u	$\rightarrow\uparrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	44.0	58.0	34.3	AF4-2r	$\leftarrow\rightarrow\rightarrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	75.0	58.0	10.1
AF4-1v	$\rightarrow\uparrow\downarrow\leftarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	75.0	19.3	10.1	AF4-2s	$\rightarrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\uparrow\leftarrow\uparrow\downarrow$	44.0	19.3	34.3
AF4-1w	$\rightarrow\uparrow\uparrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	44.0	19.3	34.3	AF4-2t	$\rightarrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\uparrow\leftarrow\downarrow\uparrow$	22.0	58.0	17.2
AF4-1x	$\rightarrow\uparrow\uparrow\leftarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	22.0	96.7	17.2	AF4-2u	$\rightarrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\leftarrow\uparrow\downarrow$	65.9	19.3	51.5
AF4-1y	$\rightarrow\uparrow\uparrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	75.0	58.0	10.1	AF4-2v	$\rightarrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\leftarrow\downarrow\uparrow$	44.0	58.0	34.3
AF4-1z	$\rightarrow\downarrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	128.1	19.3	2.9	AF4-2w	$\rightarrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow$	44.0	58.0	34.3
AF4-1A	$\rightarrow\uparrow\downarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	22.0	19.3	17.2	AF4-2x	$\rightarrow\rightarrow\leftarrow\downarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\uparrow$	65.9	19.3	51.5
AF4-1B	$\rightarrow\uparrow\downarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	34.9	19.3	75.7	AF4-2y	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	3.8	19.3	100.0
AF4-1C	$\rightarrow\uparrow\uparrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	22.0	96.7	17.2	AF4-2z	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	12.9	58.0	58.6
AF4-1D	$\rightarrow\uparrow\uparrow\downarrow\leftarrow\downarrow\uparrow\uparrow$	65.9	19.3	51.5	AF4-2A	$\rightarrow\leftarrow\downarrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	65.9	19.3	51.5
AF4-1E	$\rightarrow\uparrow\uparrow\uparrow\leftarrow\downarrow\uparrow\downarrow$	65.9	19.3	51.5	AF4-2B	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	12.9	19.3	58.6
AF4-1F	$\rightarrow\uparrow\uparrow\uparrow\leftarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	97.0	19.3	27.2	AF4-2C	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	22.0	58.0	17.2
AF4-2a	$\rightarrow\leftarrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$	12.9	19.3	58.6	AF4-2D	$\rightarrow\leftarrow\downarrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	75.0	19.3	10.1
AF4-2b	$\rightarrow\leftarrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	44.0	19.3	34.3	AF4-2E	$\rightarrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	65.9	19.3	51.5
AF4-2c	$\rightarrow\leftarrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$	12.9	58.0	58.6	AF4-2F	$\rightarrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	75.0	58.0	10.1
AF4-2d	$\rightarrow\leftarrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	44.0	58.0	34.3	AF4-2G	$\rightarrow\rightarrow\downarrow\leftarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	128.1	19.3	2.9
AF4-2e	$\rightarrow\rightarrow\leftarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$	44.0	58.0	34.3	AF4-2H	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\downarrow$	22.0	58.0	17.2
AF4-2f	$\rightarrow\rightarrow\leftarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	75.0	58.0	10.1	AF4-2I	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\downarrow$	34.9	19.3	75.7
AF4-2g	$\rightarrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	12.9	19.3	58.6	AF4-2J	$\rightarrow\rightarrow\uparrow\uparrow\leftarrow\leftarrow\uparrow\downarrow$	97.0	19.3	27.2
AF4-2h	$\rightarrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	34.9	19.3	75.7	AF4-2K	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\downarrow$	22.0	58.0	17.2
AF4-2i	$\rightarrow\leftarrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\downarrow\uparrow\uparrow$	12.9	58.0	58.6	AF4-2L	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\downarrow\uparrow$	12.9	58.0	58.6
AF4-2j	$\rightarrow\leftarrow\rightarrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	65.9	19.3	51.5	AF4-2M	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\rightarrow\downarrow\leftarrow\uparrow\uparrow$	22.0	96.7	17.2
AF4-2k	$\rightarrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	44.0	19.3	34.3	AF4-2N	$\rightarrow\leftarrow\downarrow\rightarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\uparrow$	44.0	58.0	34.3
AF4-2l	$\rightarrow\rightarrow\leftarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	65.9	19.3	51.5	AF4-2O	$\rightarrow\leftarrow\uparrow\leftarrow\uparrow\rightarrow\uparrow\downarrow$	44.0	19.3	34.3

Tab. 5 (Fortsetzung): Strukturmodelle für die magnetische Phase AF4 und Reflexintensitäten.

Magnet.	Moment-	Reflexintensität			Magnet.	Moment-	Reflexintensität		
Struktur	anordnung	$\zeta=2^{1/4}$	$2^{2/4}$	$2^{3/4}$	Struktur	anordnung	$\zeta=2^{1/4}$	$2^{2/4}$	$2^{3/4}$
AF4-2P	$\rightarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \downarrow \uparrow$	34.9	19.3	75.7	AF4-3f	$\rightarrow \rightarrow \rightarrow \leftarrow \leftarrow \leftarrow \uparrow \uparrow$	128.1	19.3	2.9
AF4-2Q	$\rightarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \downarrow \rightarrow \uparrow \uparrow$	44.0	58.0	34.3	AF4-3g	$\rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \uparrow$	12.9	19.3	58.6
AF4-2R	$\rightarrow \leftarrow \downarrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \uparrow \uparrow$	65.9	19.3	51.5	AF4-3h	$\rightarrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \uparrow$	44.0	19.3	34.3
AF4-2S	$\rightarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \downarrow$	75.0	19.3	10.1	AF4-3i	$\leftarrow \rightarrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \uparrow$	34.9	19.3	75.7
AF4-2T	$\rightarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \downarrow \uparrow$	65.9	19.3	51.5	AF4-3j	$\rightarrow \rightarrow \leftarrow \leftarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \uparrow$	22.0	96.7	17.2
AF4-2U	$\rightarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \downarrow \leftarrow \uparrow \uparrow$	75.0	58.0	10.1	AF4-3k	$\rightarrow \leftarrow \leftarrow \leftarrow \rightarrow \uparrow \rightarrow \uparrow$	75.0	19.3	10.1
AF4-2V	$\rightarrow \rightarrow \downarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \uparrow$	97.0	19.3	27.2	AF4-3l	$\rightarrow \rightarrow \rightarrow \leftarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \uparrow$	97.0	19.3	27.2
AF4-2W	$\rightarrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \uparrow \downarrow \leftarrow \uparrow$	12.9	58.0	58.6	AF4-3m	$\rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \leftarrow \uparrow$	3.8	19.3	100.0
AF4-2X	$\rightarrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \uparrow \uparrow \leftarrow \downarrow$	44.0	58.0	34.3	AF4-3n	$\rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \rightarrow \uparrow$	22.0	19.3	17.2
AF4-2Y	$\rightarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \downarrow \rightarrow \uparrow$	44.0	19.3	34.3	AF4-3o	$\leftarrow \rightarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \leftarrow \uparrow$	12.9	58.0	58.6
AF4-2Z	$\rightarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \uparrow \rightarrow \downarrow$	75.0	19.3	10.1	AF4-3p	$\leftarrow \rightarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \rightarrow \uparrow$	12.9	58.0	58.6
AF4-2 α	$\rightarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \downarrow \leftarrow \uparrow$	44.0	58.0	34.3	AF4-3q	$\rightarrow \rightarrow \leftarrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \leftarrow \uparrow$	22.0	96.7	17.2
AF4-2 β	$\rightarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \uparrow \leftarrow \downarrow$	75.0	58.0	10.1	AF4-3r	$\rightarrow \rightarrow \leftarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \rightarrow \uparrow$	65.9	19.3	51.5
AF4-2 γ	$\rightarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \downarrow$	22.0	96.7	17.2	AF4-3s	$\rightarrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \leftarrow \uparrow$	44.0	58.0	34.3
AF4-2 δ	$\rightarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \downarrow$	65.9	19.3	51.5	AF4-3t	$\rightarrow \rightarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \leftarrow \uparrow$	97.0	19.3	27.2
AF4-2 ϵ	$\rightarrow \uparrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \downarrow$	65.9	19.3	51.5	AF4-3u	$\rightarrow \leftarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow$	3.8	19.3	100.0
AF4-3a	$\rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \uparrow$	22.0	19.3	17.2	AF4-3v	$\rightarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow$	22.0	58.0	17.2
AF4-3b	$\rightarrow \leftarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow \uparrow \uparrow$	34.9	19.3	75.7	AF4-3w	$\rightarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \leftarrow \leftarrow \uparrow$	22.0	96.7	17.2
AF4-3c	$\rightarrow \rightarrow \leftarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \uparrow$	44.0	58.0	34.3	AF4-3x	$\rightarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \leftarrow \rightarrow \rightarrow \uparrow$	65.9	19.3	51.5
AF4-3d	$\rightarrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \leftarrow \uparrow \uparrow$	65.9	19.3	51.5	AF4-3y	$\rightarrow \rightarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \leftarrow \leftarrow \uparrow$	128.1	19.3	2.9
AF4-3e	$\rightarrow \leftarrow \leftarrow \leftarrow \rightarrow \uparrow \uparrow$	75.0	58.0	10.1					

Tab. 5 (Fortsetzung): Strukturmodelle für die magnetische Phase AF4 und Reflexintensitäten.

In Tab. 5 sind die magnetischen Strukturen fett hervorgehoben, für die die berechneten Reflexintensitäten mit den experimentell ermittelten im Rahmen der Fehler übereinstimmen. Dabei entspricht die im Abschnitt 8.3 vorgestellte magnetische Struktur AF4-0 mit einer Momentanordnung $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow$ dem Strukturmodell AF4-0a in Tab. 5, AF4-1 mit $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \leftarrow$ AF4-1b, AF4-2 mit $\uparrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \downarrow \uparrow \rightarrow \leftarrow$ AF4-2y, AF4-3 mit $\uparrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \uparrow \rightarrow \leftarrow$ AF4-3m sowie AF4-3' mit $\uparrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow$ AF4-3u.

Eigene Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Dissertationsschrift wurden bereits auszugsweise in den folgenden Publikationen veröffentlicht:

A. KREYSSIG, M. LOEWENHAUPT, K.-H. MÜLLER, G. FUCHS, A. HANDSTEIN, C. RITTER: *Influence of magnetic order on superconducting properties of $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* . Physica **B 234-236** (1997) 737.

A. KREYSSIG, C. SIERKS, M. LOEWENHAUPT, J. FREUDENBERGER, G. FUCHS, K.-H. MÜLLER, C. RITTER: *Magnetic ordering and superconducting properties in $\text{Ho}_x(\text{Lu/Dy})_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* . Physica **B 241-243** (1998) 826.

A. KREYSSIG, J. FREUDENBERGER, C. SIERKS, M. LOEWENHAUPT, K.-H. MÜLLER, N. STUESSER: *Field and temperature dependence of magnetic order in $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$* . Physica **B 259-261** (1999) 590.

A. KREYSSIG, M. LOEWENHAUPT, J. FREUDENBERGER, K.-H. MÜLLER, C. RITTER: *Evidence of tetragonal to orthorhombic distortion of $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in the magnetic ordered state*. Journal of Applied Physics **85** (1999) 6058.

A. KREYSSIG, J. FREUDENBERGER, C. RITTER, A. HOSER, M. HOFMANN, G. FUCHS, K.-H. MÜLLER, M. LOEWENHAUPT: *Magnetic structures and their propagation vectors in diluted holmium nickel borocarbides*. Physica **B 276-278** (2000) 554.

A. KREYSSIG, A. SCHNEIDEWIND, M. LOEWENHAUPT, C. RITTER, J. FREUDENBERGER, G. FUCHS, K.-H. MÜLLER: *Magnetoelastic effects in rare earth nickel borocarbides*. In: K.-H. MÜLLER, V. NAROZHNYI (Ed.), *Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*. NATO Science Series II, Mathematics, Physics and Chemistry **14**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (2001) 181.

K.-H. MÜLLER, A. KREYSSIG, A. HANDSTEIN, G. FUCHS, C. RITTER, M. LOEWENHAUPT: *Magnetic structure and superconductivity in $(\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* . Journal of Applied Physics **81** (1997) 4240.

J. FREUDENBERGER, S.-L. DRECHSLER, G. FUCHS, A. KREYSSIG, K. NENKOV, S. V. SHULGA, K.-H. MÜLLER, L. SCHULTZ: *Superconductivity and disorder in $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* . Physica **C 306** (1998) 1.

J. FREUDENBERGER, G. FUCHS, K. NENKOV, A. HANDSTEIN, M. WOLF, A. KREYSSIG, K.-H. MÜLLER, M. LOEWENHAUPT, L. SCHULTZ: *Breakdown of de Gennes scaling in $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials **187** (1998) 309.

M. LOEWENHAUPT, A. KREYSSIG, C. SIERKS, K.-H. MÜLLER, J. FREUDENBERGER, C. RITTER, H. SCHÖBER: *Influence of magnetic order on superconducting properties of $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* . ILL Annual Report 97, Institut Laue Langevin Grenoble (1998) 37.

M. LOEWENHAUPT, C. SIERKS, P. TILS, A. KREYSSIG, J. FREUDENBERGER, A. HANDSTEIN, K.-H. MÜLLER, C. RITTER, H. SCHÖBER: *Magnetic structure and dynamics of $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$* . Physica **B 241-243** (1998) 839.

S.-L. DRECHSLER, S. V. SHULGA, K.-H. MÜLLER, G. FUCHS, J. FREUDENBERGER, H. BEHR, H. ESCHRIG, L. SCHULTZ, M. S. GOLDEN, H. VON LIPS, J. FINK, V. N. NAROZHNYI, H. ROSNER, P. ZAHN, A. GLADUN, D. LIPP, A. KREYSSIG, M. LOEWENHAUPT, K. KOEPERNIK, K. WINZER, K. KRUG: *Superconducting rare earth transition metal borocarbides*. Physica C **317-318** (1999) 117.

J. FREUDENBERGER, G. FUCHS, K.-H. MÜLLER, K. NENKOV, S.-L. DRECHSLER, A. KREYSSIG, H. ROSNER, K. KOEPERNIK, D. LIPP, L. SCHULTZ: *Diluted and concentrated isoelectronic substitutional effects in superconducting $R_xY_{1-x}Ni_2B_2C$ compounds*. Journal of Low Temperature Physics **117** (1999) 1623.

J. FREUDENBERGER, A. KREYSSIG, C. RITTER, K. NENKOV, S.-L. DRECHSLER, K.-H. MÜLLER, M. LOEWENHAUPT, L. SCHULTZ: *Suppression of superconductivity by nonmagnetic impurities, structural properties and magnetic ordering in $Ho_xLa_{1-x}Ni_2B_2C$* . Physica C **315** (1999) 91.

C. SIERKS, M. DOERR, A. KREYSSIG, M. LOEWENHAUPT, Z. Q. PENG, K. WINZER: *Magnetostriction and magnetization measurements on a $DyNi_2B_2C$ single crystal in a magnetic field*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **192** (1999) 473.

A. DERTINGER, A. KREYSSIG, C. RITTER, M. LOEWENHAUPT, H. F. BRAUN: *Superconductivity, magnetic ordering, and its interplay in $HoNi_2^{11}B_2C$* . Physica B **284-288** (2000) 485.

S.-L. DRECHSLER, H. ROSNER, S. V. SHULGA, H. ESCHRIG, J. FREUDENBERGER, G. FUCHS, K. NENKOV, K.-H. MÜLLER, D. LIPP, A. GLADUN, A. KREYSSIG, K. KOEPERNIK, P. GEGENWART, T. CICHOREK: *Superconductivity in clean and disordered nonmagnetic borocarbides*. Physica C **341-348** (2000) 749.

A. DERTINGER, R. E. DINNEBIER, A. KREYSSIG, P. W. STEPHENS, S. PAGOLA, M. LOEWENHAUPT, S. VAN SMAALEN, H. F. BRAUN: *Microscopic changes in $HoNi_2B_2C$ due to thermal treatment, and its effect on superconductivity*. Physical Review B **63** (2001) 184518.

J. FREUDENBERGER, G. FUCHS, K. NENKOV, S. L. DRECHSLER, K.-H. MÜLLER, L. SCHULTZ, A. KREYSSIG, M. LOEWENHAUPT: *Impurity scattering in rare-earth nickel borocarbides*. In: K.-H. MÜLLER, V. NAROZHNYI (Ed.), *Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*. NATO Science Series II, Mathematics, Physics and Chemistry **14**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (2001) 275.

K.-H. MÜLLER, J. FREUDENBERGER, G. FUCHS, K. NENKOV, A. KREYSSIG, M. LOEWENHAUPT: *Magnetic order and superconductivity in $Ho_{1-x}Lu(Y)_xNi_2B_2C$* . In: K.-H. MÜLLER, V. NAROZHNYI (Ed.), *Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*. NATO Science Series II, Mathematics, Physics and Chemistry **14**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (2001) 255.

K.-H. MÜLLER, K. DOERR, J. FREUDENBERGER, G. FUCHS, A. HANDSTEIN, A. KREYSSIG, M. LOEWENHAUPT, K. NENKOV, M. WOLF: *Coexistence of superconductivity and magnetism in borocarbides*. Proceedings of NATO ASI Summer School *Material science, fundamental properties and future electronic applications of high- T_c superconductors*, Albena (Bulgaria), 1998. Publikation im Druck.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich PROF. M. LOEWENHAUPT für die Betreuung während meiner Dissertation danken. Er stand mir immer für anregende Diskussionen zur Verfügung und gab mir einen großen Freiraum zur Verwirklichung meiner wissenschaftlichen Ideen. Ihm als auch DR. G. FÖRSTERLING, PROF. R. GOLDBERG, PROF. H. LICHTER, PROF. H. OPPERMAN und PROF. P. FULDE gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit zur wissenschaftlichen Arbeit und für ihre Geduld beim Anfertigen dieser Promotionsschrift.

Ohne exzellente Proben mit einer umfassenden Charakterisierung wäre diese Dissertationschrift nicht möglich gewesen. Aus einer wissenschaftlichen Kooperation mit JENS FREUDENBERGER, ARMIN DERTINGER und KLAUS KRUG zum Zwecke der “Probenbeschaffung” wurde sehr schnell nicht nur eine sehr enge Zusammenarbeit, sondern es entwickelte sich eine besondere Kameradschaft. Diese wurde bei den gemeinsamen “Ausflügen” zu den Forschungszentren in Berlin, Grenoble und Brookhaven immer wieder auf eine harte Probe gestellt, da nach ein “paar” Experimentstunden bei mir manchmal die Nerven blank lagen. Falls manche meiner Worte und Taten Euch verletzt haben, möchte ich mich hiermit bei Euch entschuldigen. Ich bedanke mich nicht nur für die Erfüllung der “unmöglichsten” Probenwünsche, sondern auch für die Mithilfe bei meiner gesamten Arbeit. DR. K.-H. MÜLLER, DR. G. FUCHS, PROF. H. F. BRAUN und PROF. K. WINZER möchte ich auf diesem Wege für die Unterstützung der gemeinsamen Projekte danken.

Ein besonders großer Dank geht an CLEMENS RITTER. Er brachte als der häufigste Betreuer meiner Beugungsexperimente nicht nur diese in Schwung, sondern sorgte mit seiner Erfahrung und Einsatzbereitschaft auch für einen sehr effizienten Ablauf. Von jedem Aufenthalt in Grenoble konnte ich einen Berg guter Daten mit nach Dresden bringen. Als Ansprechpartner “für alle Lebenslagen” hat er meine Aufenthalte auch außerhalb der Experimentierhallen zum Erlebnis werden lassen. Nicht ganz so oft, dafür aber mit gleichem Elan haben mich ANDREAS HOSER, ERIC RESSOUCHE, PAUL BURLET, MICHAEL HOFMANN und NORBERT STÜSSER bei meinen Experimenten unterstützt, wofür ich ihnen herzlichst danke.

Das letzte Jahr hatte ich starke Unterstützung durch ANDRÉ DREYHAUPT als “meinen” ersten Diplomanden im Institut für Angewandte Physik und Didaktik der Physik. Er griff mir nicht nur bei den Experimenten tatkräftig unter die Arme, sondern nahm mir gerade in letzter Zeit eine Menge Ballast bei der Vorbereitung und Auswertung der Messungen ab. Für diese Hilfe und seine immer wieder aufmunternde Art bin ich ihm sehr dankbar.

Für die Diskussion der Ergebnisse und das “Verzieren” des Manuskriptes dieser Promotionschrift mit vielen hilfreichen Kommentaren danke ich neben den schon genannten Mitstreitern insbesondere HELGE ROSNER, OLIVER STOCKERT und ULRICH RÖSSLER, da sie “mit etwas Abstand” Lücken in der Darstellung aufspürten, die sonst unbemerkt geblieben wären.

Allen Mitgliedern des Institutes für Angewandte Physik und Didaktik der Physik danke ich für die immer wieder angenehme Atmosphäre bei der Zusammenarbeit. Stellvertretend seien hier mein geduldiger “Raumteiler” RALPH HUHLE sowie als Gesprächspartner für die vielen Dinge neben der Physik ASTRID SCHNEIDEWIND und ELKE KAISER genannt.

Meinen Eltern danke ich ganz herzlich für die Unterstützung auf dem gesamten Weg bis zur Promotion, den steten Glauben an mich und die anhaltende Ermutigung.

Versicherung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.